THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Michel LUTZ

Ingénieur chimiste I.C.C. - Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Décomposition thermique du biphényle

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 14 mars 1966 devant la Commission d'examen

MM. P. LAFFITTE — Président

M. MAGAT, J. RIGAUDY, H. HERING — Examinateurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Michel LUTZ
Ingénieur chimiste I.C.C. - Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Décomposition thermique du biphényle

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 14 mars 1966 devant la Commission d'examen

MM. P. LAFFITTE — Président
M. MAGAT, J. RIGAUDY, H. HERING — Examinateurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Janvier 1966

Le Doyen ..... M. ZAMANSKY

MM.	PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées
	GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
	PREVOST	T	Chimie organique
	WYART	T	Minéralogie et cristallographie
	TEISSIER	T	Zoologie
	AUGER	T	Physique quantitative et relativité
	MONNIER	T	Physiologie générale
	PIVETEAU	T	Paléontologie
	ROCARD	T	Physique E.N.S.
	CARTAN	T	Mathématiques E.N.S.
	LAFFITTE	T	Chimie générale
	N...	T	Géométrie supérieure
	COULOMB	T	Physique du globe
Mlle	COUSIN	T	Biologie animale SPCN
MM.	CHRETIEN	T	Chimie minérale
	BOCQUET	T	Zoologie
	KASTLER	T	Physique E.N.S.
	EPHRUSSI	T	Génétique
	GAUTHERET	T	Biologie végétale CPEM
	LUCAS R.	T	Recherches physiques
	THOMAS A.	T	Biologie cellulaire
	MORAND	T	Physique enseignement
	SOLEILLET	T	Physique CPEM
	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides
	DRACH	T	Zoologie
	QUENEY	T	Météorologie et dynamique de l'atmosphère
	GALLIEN	T	Embryologie
	EICHHORN	T	Botanique
	DE CUGNAC	T	Biologie végétale SPCN
Mlle	CAUCHOIS	T	Chimie physique
MM.	THELLIER	T	Physique du globe
	PONCIN	T	Mécanique générale
	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres
	QUELET	T	Chimie organique
	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
	CUVILLIER	T	Micropaléontologie
	JUNG	T	Géologie
	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique
	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale
	VASSY	T	Physique de l'atmosphère
	DESTOUCHES	T	Théorie physique
	AMIEL	T	Chimie générale
	HOCART	T	Minéralogie et cristallographie
	MATHIEU J.-P.	T	Physique optique
	COUTEAUX	T	Cytologie
	CHOQUET	T	Théorie des fonction et topologie
	FELDMANN	T	Biologie végétale marine
	JOST	T	Physiologie comparée
	FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématiques
	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral
	CHOUARD	T	Physiologie végétale
	MALAVARD	T	Aviation (technique aéronautique)
	BRELOT	T	Analyse supérieure
	NORMANT	T	Synthèse organique
	BENARD	T	Chimie appliquée
	DUGUE	T	Statistique mathématique
	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
	ULRICH	T	Physiologie végétale appliquée
	KIRRMANN	T	Théories chimiques
	CHADEFAUD	T	Botanique
Mlle	LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition
MM.	LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie
	DEVILLERS	T	Anatomie et histologie comparées
	EHRESMANN	T	Topologie algébrique
	FRANÇON	T	Physique SPCN
	GLANGEAUD	T	Géographie physique, géologie dynamique
	DODEMENT	T	Mathématiques MGP
	PISOT	T	Technique mathématique de la physique
	ROCH	T	Géologie
	SCHATZMANN	T	Astrophysique
	TERMIER	T	Géologie générale
	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
	LENNUIER	T	Physique M.G.P.
	ROUTHIER	T	Géologie appliquée
Mme	TONNELAT	T	Physique théorique
Mme	DIXMIER	T	Mathématiques M.P.C.
	SOUCHAY	T	Chimie générale
	AIGRAIN	T	Electrotechnique
	BRUSSET	T	Chimie systématique
	LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies
Mme	CHAIX	T	Chimie biologique
MM.	HUREL PY	T	Biologie végétale CPEM
Mme	PANNETIER	T	Chimie générale I
	BRUN	T	Mécanique des fluides I
Mme	DUBREIL	T	Mathématiques (Agrégation)
MM.	LELONG	T	Mathématiques II E.N.S.
MM.	BELLAIR	T	Géologie S.P.C.N.
	COTTE	T	Physique électricité
	DUBOIS J.E.	T	Chimie organique physique
	LAMOTTE	T	Zoologie E.N.S.
	OLMER	T	Energétique générale
	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T	Chimie physique
	BROSSEL	T	Physique atomique
	BUSER	T	Physiologie comparée
	CAMUS	T	Physiologie végétale
	CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie
	POSSOMPES	T	Zoologie
	PULLMANN	T	Chimie quantique
	TEILLAC	T	Physique nucléaire et radioactivité
	VILLE	T	Econométrie
	WILLEMART	T	Chimie CPEM
	FREYMANN	T	Recherches physiques
	ROLLET	T	Chimie minérale
Mlle	JOSIEN	T	Chimie SPCN
MM.	CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
	GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides
	LUCAS G.	T	Géologie
	ALLARD	T	Chimie physique
	BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales
	BRICARD	T	Météorologie
Mme	ALBE-FESSARD	T	Psycho-physiologie
MM.	JULIA M.	T	Etude des molécules naturelles complexes
	MAGAT	T	Physico-chimie des rayonnements
Mlle	QUINTIN	T	Electrochimie
MM.	MONOD	T	Chimie du métabolisme
	DE POSSEL	T	Analyse numérique
	CHARLOT	T	Chimie analytique
	CHATELET	T	Chimie CPEM
	MATTLER	T	Physique SPCN
	BOUISSIERES	T	Radiochimie
Mme	COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique physique
MM.	FRANC	T	Biologie animale CPEM
	SCHNELL	T	Botanique tropicale
	STOLKOWSKI	T	Physiologie générale
	ACHER	T	Chimie biologique
	BAUDOIN	T	Biologie animale CPEM
	BEAUMONT		Biologie animale SPCN
	BLAMONT		Géophysique ionosphère
	BOUREAU	T	Botanique
	CURIE D.		Physique MGP
	DURAND DELGA	T	Géologie
	HELLER	T	Physiologie végétale
	TORTRAT	T	Calcul des probabilités
	CAILLEUX	T	Géologie SPCN
	MAGNAN		Physique électricité
	DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire
Mlle	FOURCROY		Biologie végétale SPCN
Mme	CHOQUET		Mécanique analytique et mécanique céleste
	BRUHAT		
Mlle	VEIL	T	Physiologie générale
MM.	LWOFF	T	Microbiologie
	SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérim.
	CABANNES	T	Mécanique générale
	CAIRE	T	Géographie physique et géologie dynamique
	COMOLET		Mécanique des fluides
	DEILLOUE	T	Physique de l'exosphère
	HOUILLON		Biologie animale CPEM
	OLIVIER		Anthropologie
	SAMUEL	T	Mathématiques (ENS jeunes filles)
	THIRY	T	Mécanique céleste
	ABELES	T	Physique SPCN
	AMAT	T	Thermodynamique
	AUBOIN	T	Géologie
Mme	BENOIT-GUEUTAL	T	Physique nucléaire et radioactivité
MM.	BOUGIS		Biologie végétale marine - Villefranche-sur-Mer
	RIGAUDY	T	Chimie SPCN
	COLLONGUES		Chimie CPEM
	DUBERT		Biochimie
	NOZIERES		Physique générale
	CADIOT		Chimie organique
	IVANOFF		Océanographie physique
	FRANCOIS		Zoologie
	TALBOT		Génie chimique
Mme	NOUGAREDE		Botanique
MM.	BRUHAT	T	Mathématique MPC
	FOURNET		Electricité générale
	DEHEUVELS	T	Mathématiques propédeutique
	FURON	T	Géologie SPCN
Mme	GANS	T	Génétique
MM.	GENEVES		Biologie végétale CPEM
	HUPE	T	Pétrographie
	HOLLANDE	T	Biologie générale
	LIONS	T	Analyse numérique
	MAITTE	T	Chimie organique
	NICOLAS		Géologie appliquée
	PANIGEL		Biologie générale
	RAVIER	T	Pétrographie
	MOREL P.	T	Physiologie comparée
	ROSEAU	T	Mécanique théorique des fluides
	ROUBINE		Electronique E.S.E.
	SILBER	T	Chimie CPEM
	UEBERSFELD	T	Electronique
	YVON	T	Théories physiques
	HERVE	T	Mathématiques
Mme	PECKER-WIMEL	T	Astrophysique
MM.	BALKANSKI		Physique M.P.C.
	LE CORRE	T	Electricité
	NATAF	T	Physique nucléaire et radioactivité
	ECHALIER		Biologie animale CPEM
	BARRAUD	T	Physique CPEM
	DARS		Géologie structurale et appliquée
	CAMEFORT	T	Botanique (agrégation)
	VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle
	SIGWALT	T	Chimie SPCN
	BLAQUIERE		Electronique
	BARUCH		Physique propédeutique
	ARNOUS	T	Physique théorique
	SLONIMSKI		Génétique
	MALLIAVIN	T	Mathématiques propédeutique
	GAUDEMAR		Chimie propédeutique
	BROUSSE	T	Mécanique théorique
	ROSCH	T	Astronomie
	GUY	T	Physique expérimentale
	LAZARD		Mathématiques MPC
	MOREL P.		Physique MPC
	ARSAC		Programmation
	LEFEBVRE		Chimie MPC
	BOK		Physique propédeutique
	CHAPEVILLE		Biochimie
	BENOIT		Physique CPEM
	RIO		Chimie CPEM
	JAUZEIN		Géologie ENS
	PREVOST G.		Biologie végétale CPEM
	FAVARD P.		Biologie animale CPEM
Mme	CHARNIAUX-COTTON		Evolution des êtres organisés
Mlle	FICINI		Chimie CPEM
MM.	LEQUEUX		Astronomie
	COHEN-TANNOUDJI		Physique atomique
	TAVERNIER		Physique CPEM
	DURAND Michel		Biologie animale SPCN
	PASCAUD		Physiologie
Mme	PETIT		Biologie animale CPEM
MM.	CAGNAC		Physique agrégation
	FALK-VAIRANT		Physique nucléaire
	KRASNER	T	Mathématiques
	BENZECRI	T	Statistiques
	VINH MAU		Physique M.G.P
	DUQUESNES		Physique CPEM
	SCHUTZEN-BERGER		Programmation
	TREMILLON		Chimie MPC
	FAYARD		Chimie MPC
	BUVET		Chimie CPEM
	AUTHIER		Physique MPC
	PICINBONO	T	Physique CPEM
	BONNEFILLE		Electrotechnique
Mme	PUISEUX DAO		Biologie végétale

Secrétaire général .... R. POULLAIN

UNIVERSITÉ DE PARIS — FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

PROFESSEURS

Janvier 1966

MM.	MANGENOT G.	T	Biologie végétale
	JACQUINOT P.	T	Optique
	GUINIER A.	T	Electricité et physique des solides
	GRIVET P.	T	Electronique
	BLANC-LAPIERRE A.	T	Accélérateur linéaire
	L'HERITIER P.	T	Génétique des virus
	LEMEE G.	T	Ecologie végétale
	MOYSE A.	T	Physiologie végétale
	DODE M.	T	Chimie thermodynamique
	DENY J.	T	Mathématiques
	RIVIERE A.	T	Géologie générale et sédimentologie
	MICHEL A.	T	Chimie minérale
	MAY R.	T	Anatomie comparée
	DELANGE H.	T	Mathématiques
	CHAPELLE J.	T	Physique expérimentale
	LACOMBE P.	T	Métallurgie
	BENOIT P.	T	Physiologie générale
	GUINOCHET J.	T	Biologie végétale SPCN
	NERON A.	T	Mathématiques
	NOZERAN R.	T	Botanique approfondie
	CASTAING R.	T	Thermodynamique
	ELLENBERGER F.	T	Géologie structurale
	LEDERER E.	T	Chimie biologique
	RIZET J.	T	Génétique
	LENDER T.	T	Biologie animale SPCN
	POITOU G.	T	Mathématiques
	FREON P.	T	Chimie organique
	TONNELAT	T	Biologie physico-chimique
	BRUNN Jan	T	Géologie historique
	JEAN M.	T	Physique nucléaire
	BERGERARD J.	T	Zoologie
	ROGER J.	T	Paléontologie
	LEFORT M.	T	Chimie nucléaire
	LAGARRIGUE A.	T	Physique des hautes énergies
	JULLIEN J.	T	Chimie structurale organique
	ARNULF A.	T	Optique
	ROUAULT M.	T	Diffraction électronique
	MARECHAL A.	T	Optique théorique et appliquée
	MAZET R.	T	Mécanique générale
	DAVID Serge	T	Chimie agrégation
	GUERIN H.	T	Chimie des gaz et des combustibles
	LESIEUR L.	T	Mathématiques MPC et algèbre
	KOURGANOFF	T	Astronomie
	ARNOULT P.	T	Physique électronique
	KAHANE J.-P.	T	Mathématiques
	BROCHARD J.	T	Physique propédeutique
Mme	ROIZEN	T	Physique C.P.E.M.
MM.	BERTEIN F.	T	Electronique
	MALGRANGE B.	T	Mathématiques
	CORABŒUF E.	T	Physiologie animale
	FRIEDEL J.	T	Physique des solides
	CHEVAUGEON J.	T	Cryptogamie
	MEYER P.	T	Physique théorique et atomique
	LEHMANN P.	T	Accélérateur linéaire
	CHABBAL R.	T	Physique propédeutique
	DELCROIX J.-M.	T	Physique des plasmas
	CERF J.	T	Mathématiques
	D'ESPAGNAT B.	T	Physique théorique
	SCHAEFFER P.	T	Microbiologie
	DE GENNES P.	T	Physique des solides
Mme	MARTY N.		Physique propédeutique
MM.	GOURDIN M.		Physique théorique
	PEREZ-Y-JORBA		Physique propédeutique
	GORENFLOT E.		Biologie végétale SPCN
	RIOU M.		Physique nucléaire
	BROUSSE R.		Géologie SPCN
	LIORET C.		Physiologie végétale
	CLAUSER H.		Chimie biologique
	JANCOVICI B.		Physique atomique
	LURCAT J.		Physique propédeutique
	LE BERRE J.		Entomologie
	LAVOREL J.		Biophysique
	PERIO P.		Physique propédeutique
	FETIZON M.		Stéréochimie
	CHEMLA M.		Chimie des isotopes
	MAZIERES C.		Chimie SPCN
	VILKAS M.		Chimie CPEM
	BLANDIN A.		Physique des solides
	BRUN G.		Génétique
	MERCOUROFF		Physique agrégation
	ANDRE J.		Microscopie électronique
	CHEVALLIER F.		Physiologie animale
Mlle	MARCOU		Biologie cellulaire CPEM
MM.	BOURDU R.		Physiologie végétale
	BERKALOFF A.		Biologie animale CPEM
Mlle	LEFORT M.		Biologie cellulaire CPEM
Mme	LAMBERT		Physique CPEM
MM.	BIZOT J.-C.		Physique MPC
	GUIRAUD J.-P.		Mécanique
	LABOUESSE B.		Chimie SPCN

Ce travail a été effectué au Service de Chimie physique du C.E.N. SACLAY sous la direction de Monsieur le Professeur MAGAT.

Je le prie respectueusement d'accepter mes remerciements pour ses conseils et l'intérêt qu'il a toujours porté à mon travail.

J'adresse mes remerciements respectueux à Monsieur le Professeur LAFFITTE qui a bien voulu présider le jury et à Monsieur le Professeur RIGAUDY qui a accepté d'être membre du jury.

Je prie Monsieur HERING, Chef du Service de Chimie physique et son adjoint Monsieur SUTTON de croire à ma sincère reconnaissance pour l'aide et les facilités de travail qu'ils m'ont toujours accordées.

Je remercie également Mademoiselle LEBAS, Madame SCARINGELLA et Monsieur CECCALDI qui m'ont fait profiter de leur expérience en spectrographie infra-rouge.

Je remercie enfin tous mes camarades du laboratoire, en particulier Monsieur CLERC et Monsieur ARVIS, pour l'aide qu'ils m'ont apportée chaque fois que cela fut nécessaire.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

SOMMAIRE

Introduction 7

Chapitre I : Conditions expérimentales 13

Chapitre II : Exposé des résultats 27

Chapitre III : Influence des surfaces 45

Chapitre IV : Réactions de radicaux phényles et hydrogène sur le biphényle 53

Chapitre V : Schéma réactionnel 57

Conclusion 65

SOMMAIRE

Introduction 7

Chapitre I : Conditions expérimentales 13

Chapitre II : Espèce des oiseaux 17

Chapitre III : Influence des milieux 49

Chapitre IV : Mensurations de différents paramètres et hybridation sur le hybridé 53

Chapitre V : Schéma récapitulatif 57

Conclusion 59

INTRODUCTION

Les polyphényles, le biphényle et les terphényles notamment, ont été étudiés depuis une décennie environ afin d'être éventuellement utilisés comme modérateurs organiques en raison de leur bonne stabilité thermique et radiolytique. La plupart des études ont été faites à l'échelle pilote (décomposition dans des boucles en piles, ou utilisation du prototype O.M.R.E.) et leur intérêt est, avant tout, technologique.

La stabilité des produits ou mélanges de polyphényles était déterminée par des critères tels que le volume total de gaz formés, la variation de la viscosité, le degré d'encrassement des tuyauteries, par exemple. [1]

Quelques auteurs se sont cependant attachés à l'étude cinétique de la décomposition thermique et radiolytique du biphényle et des terphényles. DE HALAS [2] a montré qu'à partir de 435° C, la décomposition pyrolitique du biphényle liquide est plus importante que la décomposition radiolytique sous un flux neutronique de 10^{18} neutrons/ cm^2. DE HALAS [2], BOLT et CAROLL [3] ont, d'autre part, montré que le biphényle est le plus stable des polyphényles. Ils ont trouvé que, pour des taux de décomposition variant de 10 à 40 %, la vitesse de polymérisation des polyphényles suivait une loi du premier ordre : $\frac{dc}{dt} = Kc$, où c est la fraction de produit non polymérisé. Ils ont déterminé, entre 400° C et 460° C, les énergies d'activation de la décomposition pyrolytique des polyphényles liquides en mesurant la quantité de polymères formés, par la variation de la viscosité du mélange liquide obtenu après pyrolyse.

Composé	Energie d'activation
Mono-isopropyl biphényle	56 Kcal./ mole
Mono-méthyl biphényle	56 Kcal./ mole
Biphényle	74 Kcal./ mole
Terphényles	72 Kcal./ mole

Aucune détermination directe n'a été effectuée de la nature de ces produits, par chromatographie ou spectographie par exemple.

BATES, BURNS, MORRIS, WILKINSON et WILLIAMS [4] ont étudié la pyrolyse en ampoules du paraterphényle ou de mélanges d'isomères du terphényle (SANTOWAX) ; les temps de chauffage à 460° C allaient de un à dix jours. Les taux de décomposition (10 à 80%) étaient beaucoup trop élevés pour pouvoir en déduire un mécanisme de dégradation, les réactions secondaires étant alors très importantes.

Pourtant, ces auteurs ont essayé de déterminer par chromatographie, spectrographie, dosages de carbone et d'hydrogène et microsublimation, la nature chimique des corps obtenus ainsi que les rendements correspondants. Ils ont mis en évidence une baisse de la vitesse de formation de l'hydrogène lors de la pyrolyse du paraterphényle à 460 % C à partir de dix jours de chauffage. [5]

D'autre part, ils ont observé [5] qu'il existait un rapport de 1/10 entre le rendement en hydrogène moléculaire et le rendement en «polymères» ; ils ont expliqué cette différence par une concurrence entre une réaction d'arrachement de l'hydrogène favorisé par une élévation de la température et une réaction d'addition du radical H sur les doubles liaisons. La réaction d'arrachement d'un hydrogène aromatique est, en effet, beaucoup plus difficile que celle d'un hydrogène aliphatique à cause de la forte valeur de l'énergie de la liaison C-H aromatique (103 Kcal./mole).

Malheureusement, la plupart de ces études portaient sur des produits industriels, soit sur des mélanges d'isomères de terphényles ou de quaterphényles (O.M.R.E., SANTOWAX) soit sur des produits à un constituant prédominant mais dont la pureté était douteuse. Or, CLERC [6] a mis en évidence le rôle majeur joué dans les débuts de la décomposition pyrolitique par des impuretés organiques non détectables par l'analyse physico-chimique classique et dont la présence accélère notablement la vitesse de décomposition.

Ces impuretés avaient été éliminées par fusion de zone jusqu'à constance de la pente initiale des produits formés. GAUMAN et RAYROUX [7] en utilisant du biphényle purifié par recristallisation ont trouvé comme énergie d'activation de sa décomposition thermique, 66 ± 8 Kcal./mole. Ils ont noté la différence qu'il y avait entre cette valeur d'une part et les énergies de rupture de la liaison C-C entre les noyaux (98 ± 3 Kcal./mole) ou de celle entre le carbone et un hydrogène aromatique (102 ± 2 Kcal./mole) d'autre part.

La plupart des auteurs précédents proposent pour le mécanisme de décomposition du biphényle, le schéma suivant :

$$C_6H_5 - C_6H_5 \longrightarrow 2\,C_6H^\circ_5 \qquad (1)$$

$$C_6H_5 - C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 - C_6H^\circ_4 + H \qquad (2)$$

L'énergie de rupture de la liaison C-C entre les noyaux est légèrement plus faible que celle entre C et H aromatique. La coupure du noyau lui-même nécessite une énergie bien plus élevée (118 Kcal./mole) du fait de sa stabilisation par résonance.

Ensuite les possibilités suivantes sont évoquées :

$$C_6H^\circ_5 + C_6H_5 - C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 - C_6H_5 - C_6H^\circ_5 \qquad (3)$$

$$C_6H^\circ_5 + C_6H_5 - C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 - C_6H^\circ_4 + C_6H_6 \qquad (3_a)$$

$$C_6H^\circ_5 + C_6H_5 - C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 - C_6H_4 - C_6H_5 + H^\circ \qquad (3_b)$$

$$C_6H_5 - C_6H_5 + C_6H_5 - C_6H^\circ_4 \longrightarrow C_6H_5 - C_6H_4 - C_6H_4 - C_6H_5 + H^\circ \qquad (4)$$

$$H^\circ + C_6H_5 - C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 - C_6H^\circ_6 \qquad (5)$$

$$H^\circ + C_6H_5 - C_6H_5 \longrightarrow H_2 + C_6H_5 - C_6H^\circ_4 \qquad (5_a)$$

La plupart des pyrolyses ont été effectuées en phase liquide + vapeur.

CLERC [6] en pyrolysant du biphényle très pur en phase vapeur, a mis en évidence les réactions (1), (2), (3) et (5) comme mécanismes primaires de la dégradation.

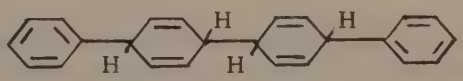
Il est d'autre part intéressant de rechercher dans la littérature les réactions les plus probables évoquées pour les radicaux phényles et les atomes d'hydrogène en présence respectivement de corps aromatiques. Ainsi, nous pourrons dégager parmi les hypothèses exposées précédemment, celles qui sont les plus vraisemblables.

CRAMER et BURTON [8] en radiolysant des solutions de plomb-tétraphényle dans du benzène d_6 ont montré que le biphényle formé, résultait d'une addition sur les molécules de benzène environnantes des radicaux phényles provenant du plomb-tétraphényle décomposé.

Comme nous le verrons, chapitre IV, HEY, PERKINS et WILLIAMS [9] ainsi que ELIEL [10], BARSON et BEVINGTON [11] ont étudié l'action des radicaux phényles sur différents composés aromatiques. En décomposant du triphénylbismuth ou du peroxyde de benzoyle en solution dans du benzène, du toluène, de la pyridine etc..., ils ont montré en employant des produits marqués que :

$$C_6H_5^\circ + ArH \longrightarrow Ar - C_6H_6^\circ$$

D'autre part, BRIDGER et RUSSEL [12] ont montré que les radicaux phényles produits par pyrolyse à 60°C du phénylazotriphénylméthane agissent sur $C_6H_5 - C_6H_5$ en donnant un radical $C_{18}H_{15}^\circ$ et non $C_6H_5 - C_6H_4^\circ + C_6H_6$. Le radical phényle réagit donc par addition sur une mole de biphényle, tandis que l'arrachement d'un atome d'hydrogène d'un des deux cycles aromatiques de cette molécule est fort improbable.

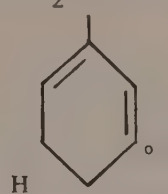
De plus, DETAR et LONG [13] ainsi que ODABASYAN et PETROV [14] ont étudié l'action des radicaux phényles sur le benzène en les produisant par décomposition du peroxyde de benzoyle à 60°C. Ils ont mis en évidence l'existence de produits hydrogénés et plus particulièrement du 1', 4', 1'', 4'' tétra hydroquaterphényle  provenant de la dimérisation du radical $C_{12}H_{11}^\circ$.

. La réaction (3) doit donc être importante dans le cas des hydrocarbures aromatiques, tandis que les éventualités de (3_a) et (3_b) sont beaucoup plus faibles.

En ce qui concerne les atomes d'hydrogène, les réactions (5) et (5_a) sont concurrentes, (5_a) existe puisqu'on recueille de l'hydrogène moléculaire, mais a une importance moindre car le rendement hydrogène est dix fois inférieur à celui des polymères. Nous entendons par «polymères», les homologues supérieurs formés par pyrolyse ou radiolyse des produits de départ, biphényle ou terphényles.

L'action des radicaux hydrogène a été étudiée par différents auteurs. SZWARC [15], [16] a mesuré l'affinité des radicaux hydrogène et méthyle pour les cycles aromatiques des différents hydrocarbures. En attribuant la valeur I à l'affinité des radicaux méthyles pour le benzène, il a trouvé qu'elle était égale à 5 pour le biphényle, à 22 pour le naphtalène et 820 pour l'anthracène.

PRAVEDNIKOV et MEDVEDEV [17] ont constaté la capture d'atomes d'hydrogène par le polystyrène lors de sa radiolyse en donnant des radicaux, tels que : $- CH_2 - CH - CH_2$



Dans le cas de la radiolyse du benzène, du biphényle et des terphényles, par des électrons de 1,6 MeV, CHKEIDZE, MOHN et BUBEN [18] en se basant sur les G (H_2) et G (polymères) publiés par MANION et BURTON [19] et sur le G radicalaire, ont soupçonné l'existence des radicaux $C_6H_7^\circ$ et $C_{12}H_{11}^\circ$.

Rendement radicalaire (CHKEIDZE, MOHN et BUBEN)

Produits	Rendements à −124° C	Rendements à + 33° C
Benzène	0,16	
Biphényle	0,045	
Métaterphényle	0,034	0,014
Para-terphényle	0,046	0,015

Dans le cas du benzène en comparant, le G (H_2) = 0,036 moles/ 100 eV [19], le G (polymère) = 0,75 moles/ 100 eV et le rendement radicalaire du tableau précédent, ils en déduisent que tout l'hydrogène produit par la réaction $C_6H_6 - C_6H_5^\circ + H$ n'apparaît pas éventuellement sous forme d'hydrogène moléculaire. Le G (H_2) étant très faible devant les valeurs précédentes, les atomes d'hydrogène formés ne sont pas, en grande partie, responsables de la formation d'hydrogène moléculaire soit par (5_a) soit par : $H^\circ + H^\circ \rightarrow H_2$.

FISHER [20] , OHNICHI TANEI et NITTA [21] en radiolysant du benzène à 77° K, BUBEN [22] et CHACHATY [23] en faisant réagir des atomes d'hydrogène sur du benzène à 77° K, ont mis en évidence par résonance paramagnétique électronique, l'existence du radical $C_6H_7^\circ$.

BURR et STRONG [24] ont montré que le benzène ou les hydrocarbures aromatiques jouaient un rôle capteur important sur le G (H_2) lors de la radiolyse du cyclohexane. BURR [25] pense, d'autre part, que la dimérisation de l'hydrogène atomique ($H^\circ + H^\circ \rightarrow H_2$) n'a pas lieu à cause de la grande efficacité de la réaction (5).

En faisant varier la température de 400° C à 460° C, CLERC [6] a, en outre, déterminé les valeurs des énergies d'activation des réactions conduisant aux principaux produits de la pyrolyse en phase vapeur.

Energie d'activation des réactions conduisant aux produits suivants :

Produits	Energie d'activation
Hydrogène	73 ± 2 Kcal./ mole
Benzène	76 ± 2 Kcal./ mole
Méta-terphényle	53 ± 2 Kcal./ mole
Décomposition du biphényle	64 ± 2 Kcal./ mole

Malheureusement, les moyens analytiques utilisés dans ce cas n'ont pas permis d'effectuer des pyrolyses à des taux de décomposition inférieurs à 10 %, donc d'éviter l'importance des réactions secondaires.

Ayant à notre disposition des chromatographes en phase gazeuse, à ionisation de flamme, dont le four pouvait monter en température jusqu'à 410° C, nous avons pu analyser les produits provenant de la décomposition par pyrolyse du biphényle, jusqu'à des taux de conversions de 0,1 % au maximum et donc déterminer les rendements à l'origine. C'est pourquoi la température de chauffage choisie a été de 400° C. En effet, dans ces conditions, la dégradation est très lente et la durée de la pyrolyse est suffisamment longue devant le temps nécessaire (six minutes), pour que l'ampoule, contenant le biphényle à pyrolyser, atteigne la température désirée. Nous nous apercevons que ce choix a été la cause d'un effet de surface intervenant au cours de la pyrolyse proprement dite. Ce phénomène a été mis en évidence en faisant varier l'aire et la nature chimique de ces surfaces.

Afin de vérifier le bien-fondé du mécanisme proposé, nous avons produit des radicaux phényles en présence de biphényle en phase vapeur, en pyrolysant un mélange de biphényle et de diphényle-mercure. Les résultats ainsi acquis, sont exposés au chapitre IV.

CHAPITRE I

CONDITIONS EXPERIMENTALES

I - PREPARATION DU BIPHENYLE - REMPLISSAGE DES AMPOULES

La pyrolyse du biphényle est effectuée dans des ampoules de pyrex d'un volume de 44 ± 1 cm^3, le produit commercial qui contient 3.10^{-4} moles de terphényles et $1,5.10^{-5}$ moles de quaterphényles par mole de biphényle est fondu filtré sur alumine MERCK pour chromatographie solide-liquide et ensuite passé trois fois à la fusion de zone [6] (fig.1). La pureté du produit ainsi purifié a été vérifiée simultanément par micro-sublimation (voir page 21) et par chromatographie en phase gazeuse (voir page 22). La micro-sublimation est effectuée suivant la méthode de BATES (fig. 2) [4] et la partie du tube où les impuretés, notamment composées de terphényles doivent s'être déposées, est ensuite rincée avec du sulfure de carbone. La solution ainsi obtenue passée en chromatographie gazeuse a montré l'absence de terphényles et de quaterphényles. Limite de détection : 10^{-6} moles de terphényles/ mole de biphényle.

Remplissage des ampoules

Le dégazage du biphényle et le remplissage des ampoules ont lieu dans le même appareil. Celui-ci est constitué par un ballon et un piège sur lequel ont été soudées six ampoules disposées en étoile (fig.3).

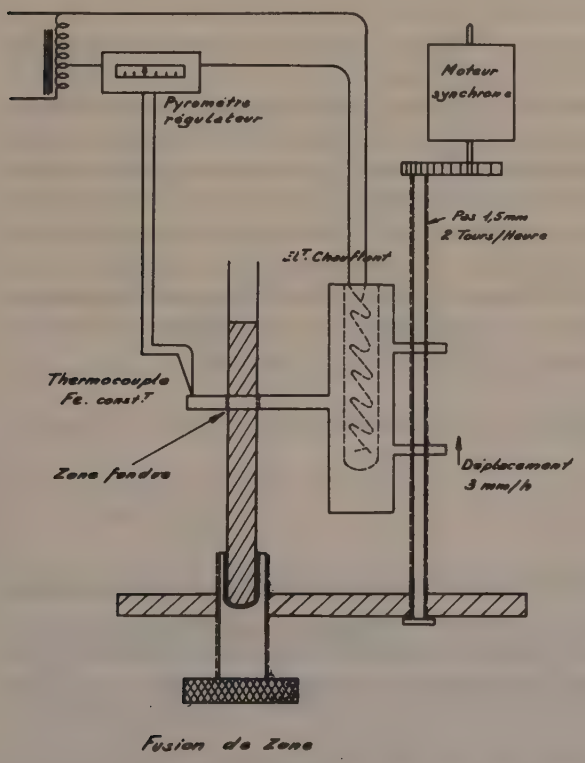


Fig. 1

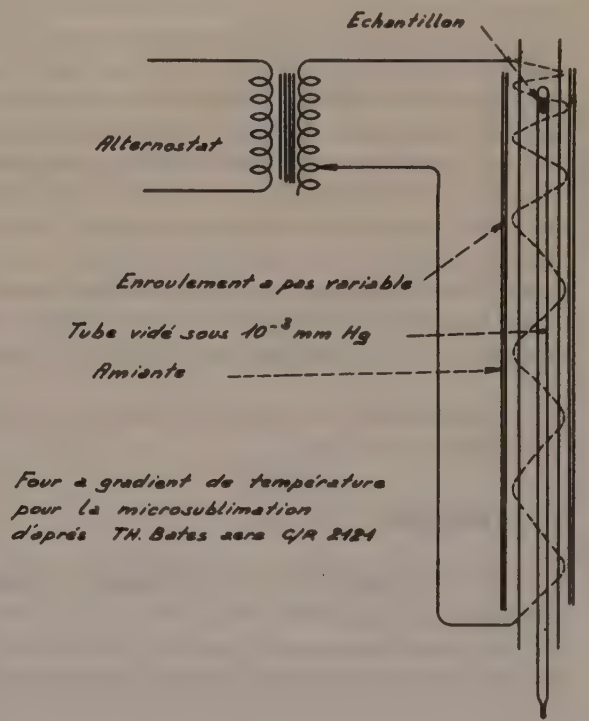


Fig. 2

REMPLISSAGE DES AMPOULES

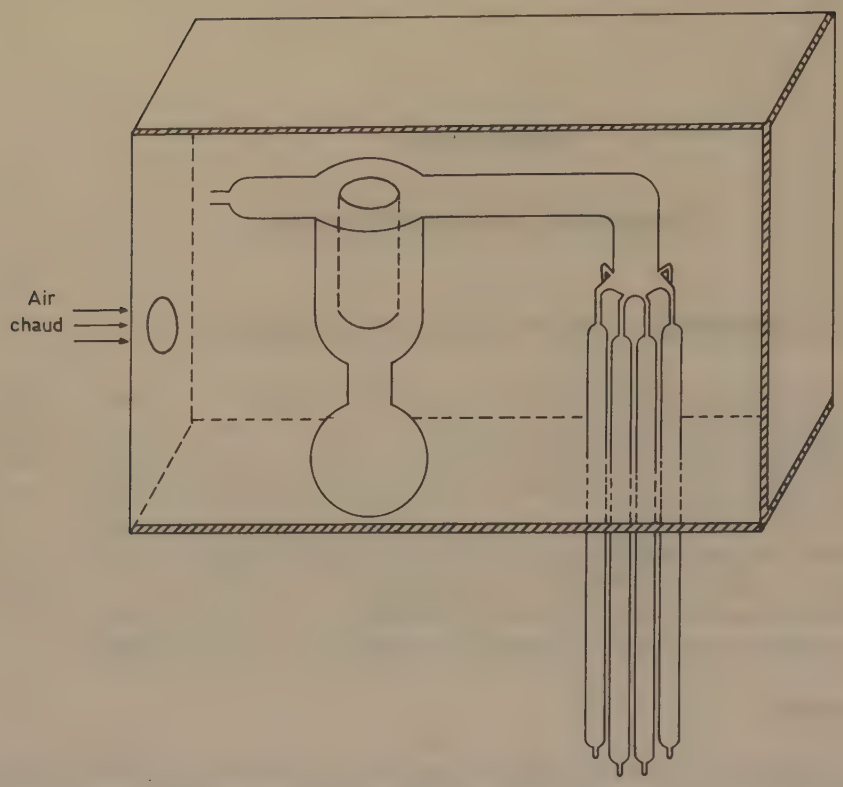


Fig. 3

Avant le remplissage pièges, ballon et ampoules sont lavés au mélange sulfonitrique, rincés soigneusement avec de l'eau distillée et placés une nuit dans un four à une température de 550° C. On introduit le biphényle dans le ballon, et l'appareil est vidé. Le produit est dégazé en le sublimant alternativement du ballon au piège et du piège au ballon jusqu'à ce que la pression dans l'appareil décrit ci-dessus soit de 5.10^{-3} torrs,* pression de vapeur du biphényle à température ambiante. L'appareil est ensuite scellé sous vide avant d'effectuer la distillation. Le piège contenant le biphényle à distiller et la partie supérieure des ampoules sont alors placés dans une enceinte chauffante (fig.3) température 80° C, tandis que la partie inférieure des ampoules est plongée dans un bain constitué d'un mélange de carbo-glace et d'acétone. La distillation doit être lente (trois heures) afin d'éviter de chauffer le biphényle brutalement, ce qui risquerait de provoquer un début de pyrolyse. C'est pourquoi nous avons supprimé l'emploi du chalumeau, et de l'homoflux pour détecter les fuites, lors de la préparation des ampoules.

La disposition symétrique des ampoules permet d'obtenir, pour une même série, des taux de remplissage voisins ($\pm$ 5 %).

II - PYROLYSE

Afin d'augmenter le nombre d'ampoules chauffées, nous avons construit un four (fig. 4) comportant neuf logements tubulaires formés dans un bloc d'aluminium fortement calorifugé. Le chauffage est assuré par trois enroulements indépendants, disposés les uns à côté des autres autour du bloc d'aluminium ; la tension appliquée à chacun des enroulements est réglée par un auto-transformateur à tension de sortie

*mesurée à l'aide d'une jauge de PIRANI.

SCHEMA DU FOUR

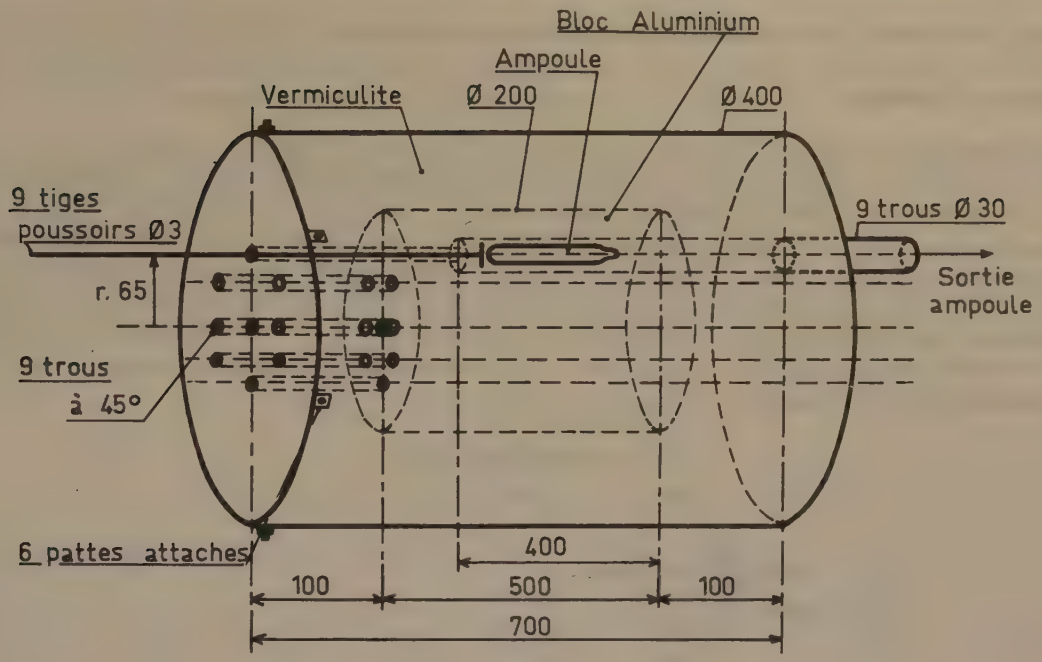


Fig. 4

variable, en sorte que le gradiant de température longitudinal ne dépasse pas 2° C. L'alimentation du four est réglée par tout ou rien à l'aide d'un régulateur.

La température mesurée dans les cavités à côté des ampoules avec des thermocouples chromel-alumel est constante dans le temps à 1° C près, la soudure froide est maintenue à 0° C en la plongeant dans un bain de glace provenant d'eau distillée.

De même les différences de températures entre cavités sont négligeables ($\ll$ 1° C). La puissance de chauffe et l'inertie du four sont telles que le temps nécessaire pour que la température de l'ampoule atteigne 400° C est négligeable devant les durées de la pyrolyse qui durent 10 heures au moins.

On a relevé les températures suivantes :

Temps après enfournement	θ
3 minutes	360° C
4 minutes 45 secondes	390° C
6 minutes	400° C

III - METHODES ANALYTIQUES

Les produits provenant de la pyrolyse du biphényle se classent en trois catégories :

o Une phase gazeuse à température ambiante constituée par de l'hydrogène et des hydrocarbures aliphatiques légers tels que méthane, éthane, éthylène, acétylène...

o Une phase liquide constituée surtout de benzène.

o Une phase solide constituée de terphényles et de polyphényles.

1 - Dosage de l'hydrogène

Après traitement thermique, l'ampoule à analyser est placée dans un brise-ampoule (fig. 5) et ouverte sous vide. Les gaz sont alors pompés à l'aide d'une pompe TOEPLER-Mac Léod et stockés dans la boucle «a», jusqu'à ce que la pression régnant à l'intérieur de l'ensemble TOEPLER-Mac Léod et brise-ampoule soit voisin de la pression de vapeur du biphényle à la température ambiante. La partie inférieure du brise-ampoule est alors plongée dans de l'eau à 80°C, tandis que l'on continue à pomper les gaz résiduels. Le biphényle se dépose sous vide, sur les parties supérieures plus froides de l'ampoule et du brise-ampoule. Le biphényle est ainsi dégazé et les gaz contenus dans l'ampoule sont finalement transférés en totalité dans la boucle «a» et injectés par l'intermédiaire d'un robinet à quatre voies dans le chromatographe en phase gazeuse.

ANALYSE DES GAZ

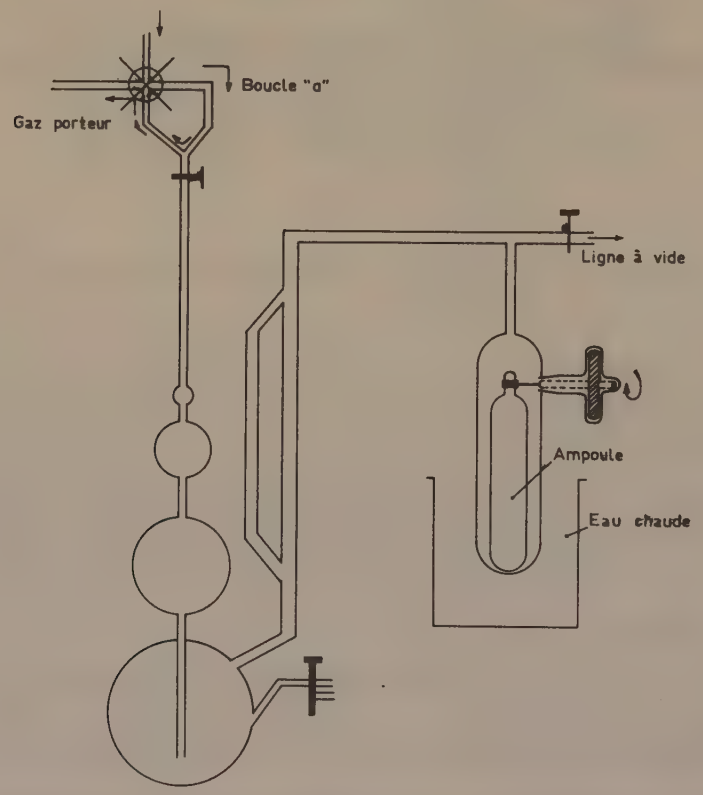


Fig. 5

Dans le cas de l'hydrogène, les résultats n'ont été reproductibles qu'à partir du moment où ce dégazage a été fait en chauffant à environ 80°C.

Ce fait suggère l'existence de composés d'inclusion formés avec l'hydrogène d'une part et les produits de pyrolyse d'autre part. [26]

L'hydrogène est dosé à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (PERKIN ELMER 116 E) en utilisant l'argon comme gaz porteur 30 ml n.t.p./mn, une colonne de deux mètres de long remplie de tamis moléculaire et un détecteur à thermistance. L'analyse est faite à température ambiante (25°C). La limite de détection est de 10^{-9} moles d'hydrogène.

2 - Dosage des hydrocarbures aliphatiques.

Les hydrocarbures légers obtenus par pyrolyse sont constitués par des produits saturés et insaturés. Tous deux sont dosés par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à ionisation de flamme après avoir été extraits de l'ampoule, suivant la méthode déjà décrite plus haut.

Pour les hydrocarbures saturés, nous employons une colonne de 4 mètres de long remplie avec du gel de silice et chauffée à 140° C, en utilisant l'azote comme gaz porteur avec un débit de 30 ml (n.t.p.) mn^{-1}. Les hydrocarbures ainsi dosés sont formés de méthane, d'éthane, de propane et de traces de butane. Pour les hydrocarbures insaturés, constitués par de l'éthylène, de l'acétylène et des traces de propylène (fig. 6), nous employons une colonne de 6 mètres de long, remplie de terre d'infusoires imprégnée de phosphate de tricrésyle. L'azote est utilisé comme gaz porteur à un débit de 10 ml par minute et à une température de 25° C.

HYDROCARBURES ALIPHATIQUES
NON SATURES
COLONNE DE TRICRESYLE DE PHOSPHATE

1) Gaz saturés non séparés sur cette colonne
2) C_2H_4
3) C_2H_2
4) C_3H_6

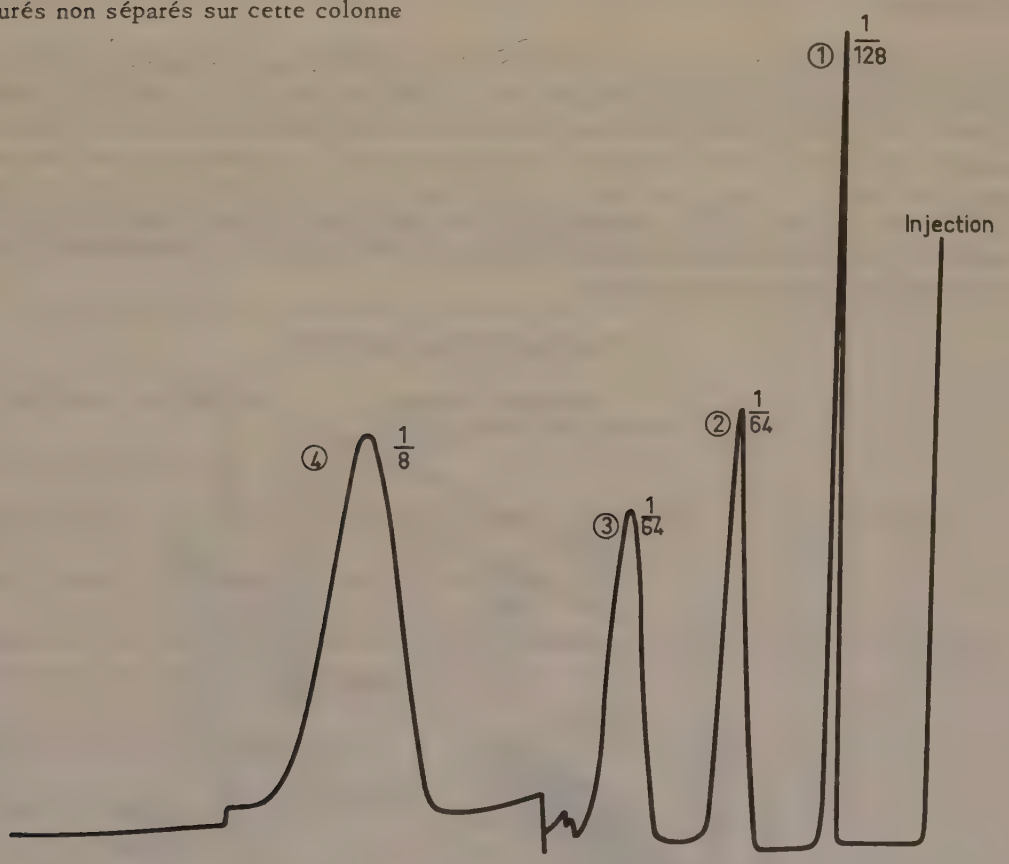


Fig. 6

3 - Dosage des produits liquides à température ambiante.

La pyrolyse du biphényle conduit à la formation en très faible quantité, d'une phase liquide essentiellement constituée dans nos conditions de travail par du benzène. Suivant l'abondance de benzène à doser, nous procédons de deux manières différentes :

Pour les quantités élevées ($\geq 10^{-5}$ moles/mole de biphényle), après dissolution des produits provenant de la pyrolyse dans du cyclohexane, on injecte une aliquote de la solution dans le chromatographe de gaz. Or, tous les solvants organiques à notre disposition contenant appréciablement du benzène, nous avons dû éliminer ce dernier par chromatographie frontale sur une colonne contenant environ 45 g de gel de silice.

Le benzène était retenu sur le gel de silice et ne devenait détectable en bas de la colonne qu'après le passage d'environ 125 ml de cyclohexane.

La teneur en benzène du solvant ainsi obtenu a été mesurée par chromatographie de gaz sur une colonne de 2 mètres remplie de terre d'infusoires imprégnée de 10 % de phosphate de tricrésyle. Cette teneur était plus faible que la limite de détection soit 5.10^{-7} moles de benzène par litre de cyclohexane.

Extraction du benzene

Cette méthode est employée lorsque les quantités de benzène à doser sont très faibles ($< 10^{-5}$ moles/mole de biphényle) puisqu'il est alors nécessaire d'injecter dans le chromatographe à gaz, la totalité du benzène formé au cours de la pyrolyse. Elle n'est pas utilisable pour de grandes quantités, car on sature alors le détecteur.

L'ampoule placée dans le brise-ampoule (fig. 7) est chauffée à une température de 150°C par le four «F», le benzène entraîné par un courant d'azote, va se condenser dans le petit piège «P» refroidi dans un bain d'acétone et de carbo-glace. Celui-ci est ensuite très brusquement plongé dans un four à 130°C, le brise-ampoule étant isolé du reste du montage par le robinet «R», le benzène qui était piégé en «P» se trouve alors entraîné par le gaz porteur dans le chromatographe. Pour montrer que l'on entraîne ainsi la totalité du benzène, et déterminer la reproductibilité de cette méthode, nous avons effectué les mêmes opérations sur un certain nombre de mélanges synthétiques de Benzène - cyclohexane et biphényle, le tableau I résume les résultats ainsi obtenus.

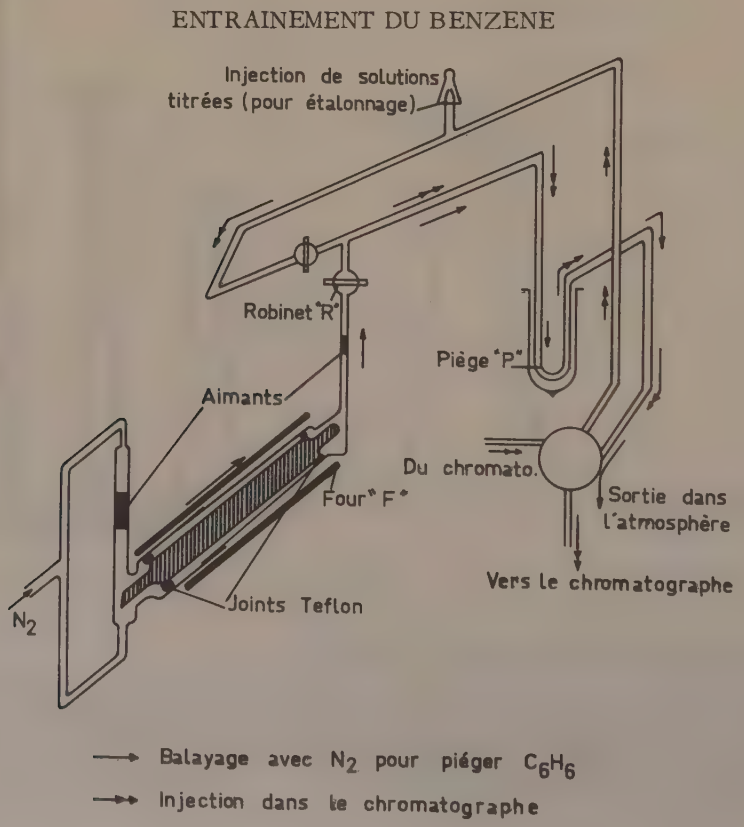


Fig. 7

Tableau I

Reproductibilité de l'extraction du benzène

Masse (g) de $C_{12}H_{10}$	Solution de C_6H_6 dans cyclohexane	Volume de la solution introduite dans l'ampoule	C_6H_6 unités moles introduit	C_6H_6 unités moles retrouvé
0,688	20 C_6H_6 dans 50 ml C_6H_{12}	200 µl	8.10^{-7}	$7,85.10^{-7}$
0,988	id.	100 µl	4.10^{-7}	$3,83.10^{-7}$
1,095	20 C_6H_6 dans 100 ml C_6H_{12}	100 µl	2.10^{-7}	$1,9.10^{-7}$
0,884	id.	200 µl	4.10^{-7}	$4,08.10^{-7}$

L'étalonnage a été fait avec des solutions titrées de benzène dans du cyclohexane introduites à l'endroit indiqué sur la figure 7, l'étalon interne utilisé étant une impureté existant au sein du cyclohexane et n'ayant pas été éliminé par la purification sur gel de silice. Les conditions de travail ont été les suivantes :

- Température de la colonne 100°C, colonne de 6 mètres de long remplie de terre d'infusoires (chromosorb W 60 - 80) imprégnée de tricrésyl phosphate, gaz porteur azote, (30 ml. mn^{-1}).

Dans ces conditions, la limite inférieure de l'analyse était de 5.10^{-6} moles de benzène par mole de biphényle.

4 - Analyse des phases solides.

Elles sont constituées de :

- Une masse blanche comprenant le biphényle restant après la pyrolyse et des terphényles.

- Un produit brun très adhérent aux parois des ampoules.

Ces produits ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse à température élevée, et par spectrophotométrie infra-rouge et ultra-violette.

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE A TEMPERATURE ELEVEE

Préconcentration des produits de la pyrolyse.

Après les pyrolyses très limitées que nous avons effectuées, les polyphényles sont présents en très faible concentration dans le biphényle initial, en sorte qu'aucun des nombreux remplissages de colonne essayés en chromatographie de gaz, n'a permis d'éviter que les terphényles ne soient noyés dans la traîne importante du biphényle, même lorsque les différences des temps de rétention entre ce dernier et les terphényles étaient grandes. C'est pourquoi il nous a fallu, lorsque les quantités à doser étaient faibles ($< 10^{-7}$ moles), concentrer les produits plus lourds que le biphényle.

Les deux moyens utilisés sont :

a) Chromatographie solide-liquide sur gel de silice.

La solution constituée par 350 mg de résidus de pyrolyse (biphényle + polymères) dans 30 ml d'éther de pétrole est déversée sur une colonne contenant 10 grammes de gel de silice. L'élution se fait à l'aide de mélanges d'éther de pétrole et d'alcool éthylique, commençant par 18 ml de solution à 17 % d'alcool, puis continuant par 12 ml à 34 % etc... (voir tableau II).

Les liquides d'élution recueillis en bas de la colonne sont évaporés à sec et le résidu repris par du sulfure de carbone. Chacune des solutions obtenues est analysée par chromatographie en phase gazeuse. Afin d'éviter les erreurs dues à l'injection, nous avons utilisé l'anthracène comme étalon interne.

En portant fig. 8 le nombre de moles des différents corps désorbés en fonction du volume d'éluant utilisé, on voit qu'en recueillant les solutions (5) à (8) on retrouve la totalité des terphényles tout en éliminant environ 90 % du biphényle ; la traîne du biphényle est diminuée d'autant. Des essais effectués avec des mélanges synthétiques de biphényle et de terphényle, ont montré la précision de cette méthode (tableau III).

Tableau II

Chromatographie solide-liquide d'un mélange de biphényle et de terphényle sur colonne de gel de silice.

Solution	Vol. éluant	Eluant	Vol. CS_2	o.terphényle (moles)	m.terphényle (moles)	p.terphényle (moles)	biphényle (moles)
1	18 ml	Ether de pétrole pur	1 ml	0	0	0	0
2	12 ml		1 ml	0	0	0	0
3	18 ml	5 ml alcool éthylique + 25 ml éther de pétrole	1 ml	0	0	0	$> 300.10^{-6}$ (a)
4	12 ml		1 ml	0	0	0	$> 300.10^{-6}$ (a)
5	18 ml	10 ml alcool éthylique + 20 ml éther de pétrole	1 ml	0	0	0	300.10^{-6}
6	12 ml		1 ml	$0,8.10^{-8}$	$3,6.10^{-8}$	$8,3.10^{-8}$	100.10^{-8}
7	18 ml	15 ml alcool éthylique + 15 ml éther de pétrole	3,0 ml	0	$77,2.10^{-8}$	$57,5.10^{-8}$	0
8	12 ml		1 ml	0	0	0	0
9	18 ml	20 ml alcool éthylique + 10 ml d'éther de pétrole	1 ml	0	0	0	0

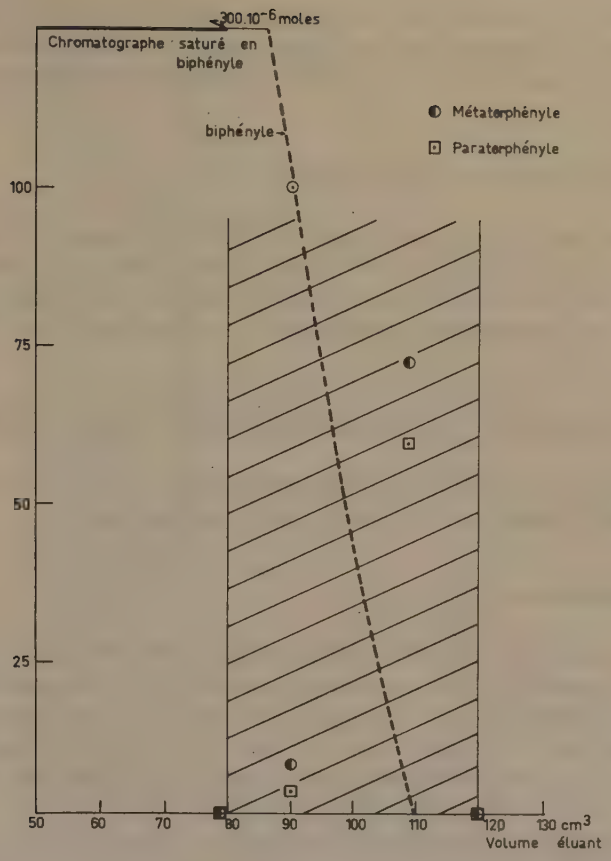


Fig. 8

Tableau III

Précision de la méthode d'enrichissement

Mis			Retrouvé	
Biphényle (moles)	m. Terphényle (moles)	p. Terphényle (moles)	m. Terphényle (moles)	p. Terphényle (moles)
10^{-2}	$4{,}3.10^{-5}$	$4{,}3.10^{-5}$	4.10^{-5}	$3{,}8.10^{-5}$
10^{-2}	$8{,}6.10^{-5}$	$8{,}6.10^{-5}$	9.10^{-5}	$7{,}5.10^{-5}$

b) La microsublimation

Cette méthode a été décrite par BATES ET BURNS [4] (fig. 2). L'appareil comprend un four constitué par un tube de pyrex sur lequel on a enroulé une résistance chauffante de telle manière que le nombre de spires par centimètre varie linéairement le long de l'axe du tube. La température est élevée très lentement à l'aide d'un auto-transformateur à tension de sortie variable. Dans ce four on introduit un tube de pyrex de 3 mm de diamètre intérieur, dans l'extrémité duquel on a auparavant placé une petite capsule contenant le mélange à analyser ; avant le chauffage, le tube est scellé sous un vide de 5.10^{-3} torrs.

Au bout d'une heure de chauffage, les différents produits du mélange se sont déposés sur les parois. En rinçant celles-ci, sauf celles où le biphényle s'est déposé, on obtient une solution de polyphényles d'où est absent la majeure partie du biphényle restant après la pyrolyse ; l'analyse par chromatographie gazeuse s'en trouve facilitée.

COMPARAISON DES DEUX MODES D'ENRICHISSEMENT

La microsublimation ne donne des résultats reproductibles que lorsqu'on travaille sur des résidus contenant notablement des polyphényles ($\geq 2.10^{-5}$ moles terphényles/mole de biphényle). En effet si la proportion d'homologues supérieurs présents dans le biphényle est très faible, ce dernier en entraîne, durant la microsublimation, une quantité non négligeable. La séparation se fait alors mieux par chromatographie solide-liquide.

ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE A HAUTE TEMPERATURE.

Afin de séparer les terphényles et les polyphényles éventuellement formés au cours de la pyrolyse, nous avons essayé différents remplissages de colonne pour chromatographie.

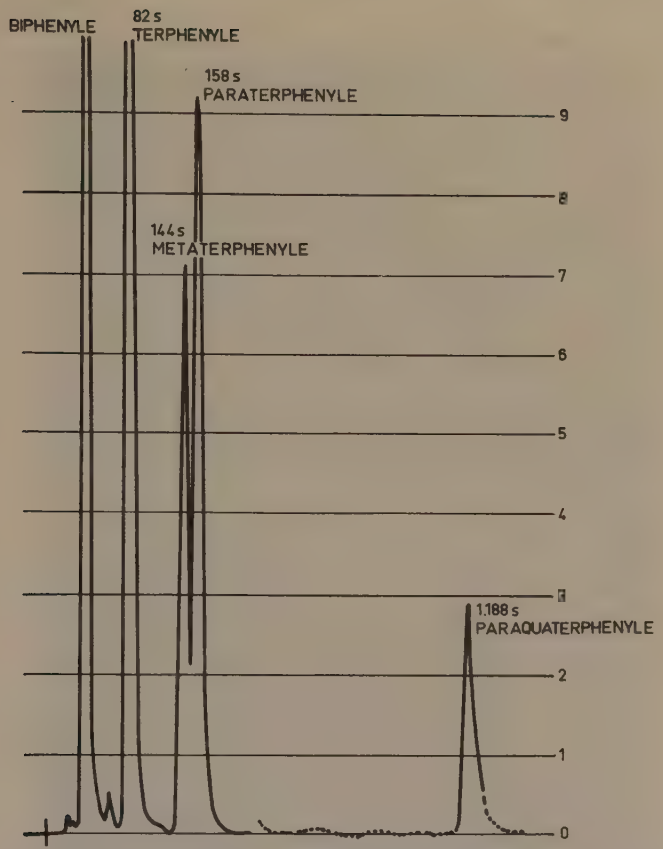
COLONNE DE SILICONE SE 30

Le remplissage est constitué par de la terre d'infusoires imprégnée de 5 % de silicone SE 30. La colonne d'une longueur de deux mètres et d'un diamètre intérieur de 3 mm est chauffée à 280°C, l'injecteur à 310°C, le débit du gaz porteur (azote) est de 30 ml/minute, la détection se fait par ionisation de flamme. Le chromatogramme (fig. 9 montre que les terphényles ne sont pas bien séparés, mais que le p.p. quaterphényle l'est bien. Le tableau IV indique les points d'ébullition des différents polyphényles.

Tableau IV

Points d'ébullition et de fusion des isomères des polyphényles[27]

COMPOSES	Température d'ébullition (°C/760 torrs)	Température de Fusion
Biphényle	255	69
o. Terphényle	332	56
m. Terphényle	364	87
p. Terphényle	383	213
o. Quaterphényle (2.2' Diphénylbiphényle)	420	118
m. Quaterphényle (3.3' Diphénylbiphényle)	483 ± 1	90
3.4'-Diphénylbiphényle)	502 ± 1	119
p.p. Quaterphényle (4.4' Diphénylbiphényle)	520	318
o. Quinquephényle	504 ± 3	
m. Quinquephényle	576 ± 3	
p. Quinquephényle	640 ± 3	
o. Sexiphényle	592 ± 6	
m. Sexiphényle	678 ± 6	
p. Sexiphényle	768 ± 6	
o. Septiphényle	678 ± 6	
m. Septiphényle	780 ± 6	



CHROMATOGRAMME D'UN MELANGE SYNTHETIQUE DE BIPHENYLE, o,m,p TERPHENYLES ET PARA QUATERPHENYLE SUR COLONNE IMPREGNEE DE SILICONE SE 30

Fig. 9

Par ailleurs, ce remplissage de colonne n'est pas stable à haute température. De faibles quantités de silicone s'échappent de la colonne, formant au bout d'un certain temps, des dépôts blancs de silice sur le détecteur.

COLONNE DE CHLORURE DE LITHIUM

Le remplissage est constitué par de la brique réfractaire pilée imprégnée de 20 % de chlorure de lithium [28]. La colonne a 3m50 de long et un diamètre de 3 mm. La température de la colonne est programmée de 350°C à 410°C à une vitesse de 3°C par minute. Le chromatogramme obtenu à partir de biphényle pyrolysé à 460°C durant 6 heures, montre que les différents polyphényles sont très bien séparés (fig.10).

En passant sur cette colonne ou sur celle de silicone, les produits de pyrolyse à 400°C pré-enrichis ou non par les méthodes décrites, nous n'avons jamais détecté de quaterphényles.

On en concluera que les quantités de quaterphényles formées dans nos conditions de pyrolyse sont inférieures à 5.10^{-6} moles par mole de biphényle.

COLONNE D'APIEZON L.

Le remplissage de cette colonne est constitué par du chromosorb W 60/80 imprégné d'hexaméthyldisilazane (HMDS) et de 10 % d'Apiezon L. Cette colonne permet de mieux séparer les terphényles (fig. 11) que les précédentes.

CHROMATOGRAMME DE RESIDU DE PYROLYSE A
460° C SUR COLONNE DE L_iCl

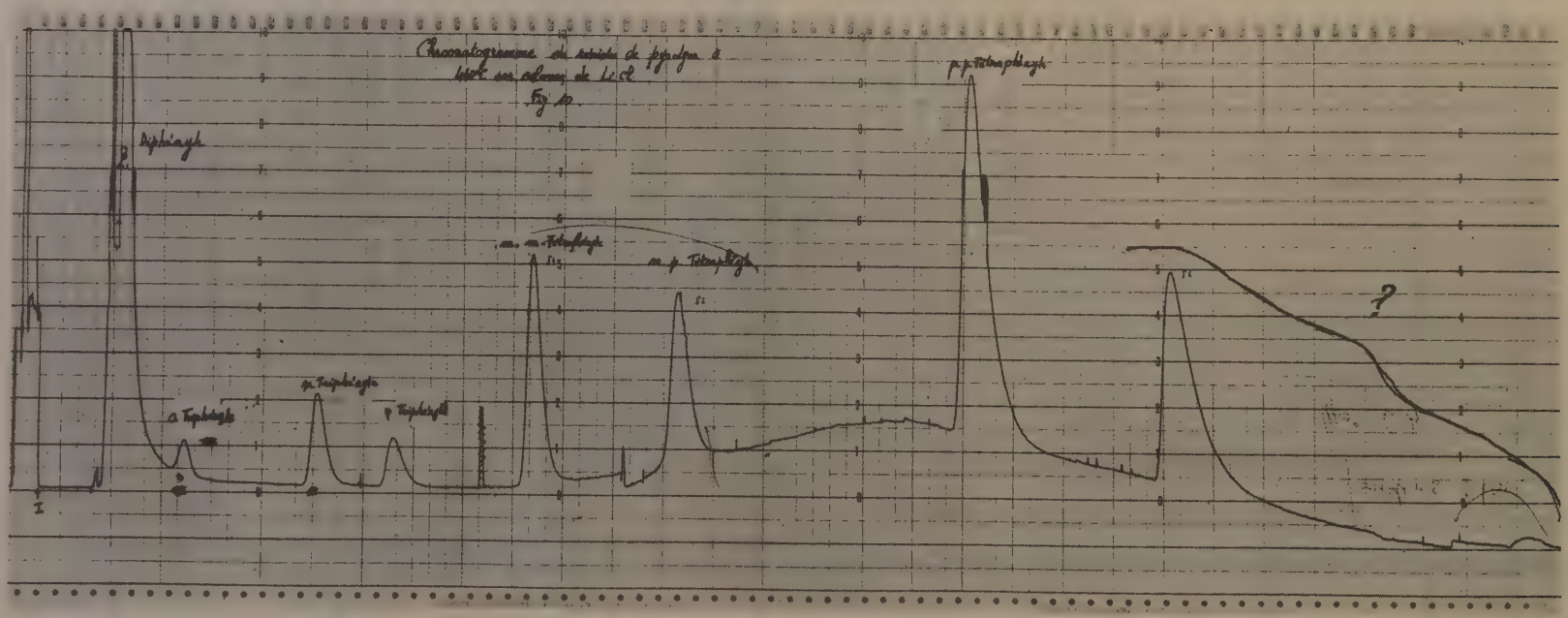


Fig. 10

CHROMATOGRAMME SUR APIEZON L.

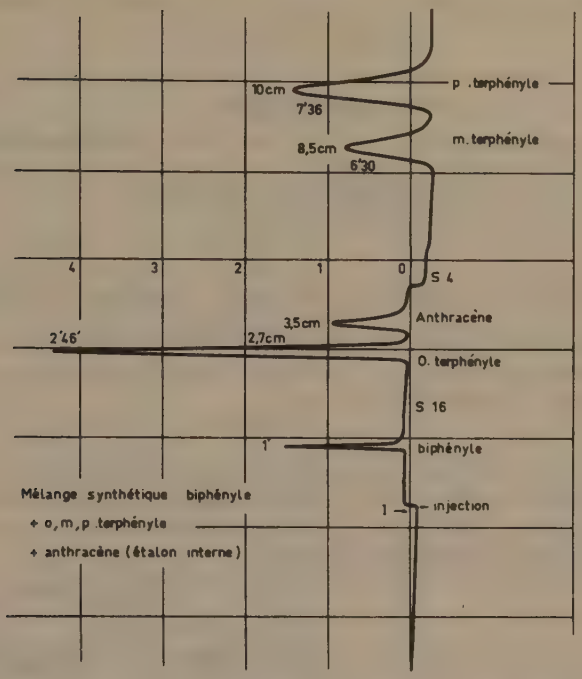


Fig. 11

Les conditions de travail sont :

Longueur de la colonne = 1 m 50, température de la colonne = 280° C, gaz porteur = azote 30 ml/ mn.

Tableau V

Tableau résumant les différentes méthodes d'analyse des produits provenant de la décomposition thermique du biphényle

Produits	Moyens analytiques utilisés		Limite inférieure de l'analyse en moles par mole de biphényle
	Méthode de séparation	Conditions de chromatographie	
Hydrogène	Dégazage à chaud et chromatographie de gaz :	- Détection : thermistances - Colonne : 2 m. tamis moléculaires - Température ambiante - Gaz porteur : Argon	10^{-5}
Hydrocarbures aliphatiques saturés	Dégazage puis chromatographie de gaz :	- Détection : ionisation de flamme - Gaz porteur : azote - Colonne : 6 m gel de silice - Température : 140° C	2.10^{-7}
Hydrocarbures aliphatiques non saturés	Dégazage puis chromatographie de gaz :	- Détection : ionisation de flamme - Gaz porteur : azote - Colonne : 6 m. de phosphate de tricrésyl sur terre d'infusoires - Température : 25° C	2.10^{-7}
Benzène	a) Extraction (page 18) b) Dissolution (page 18) dans un solvant exempt de benzène, analyse d'une aliquote.	- Détection : ionisation de flamme - Gaz porteur : azote - Colonne : 6 m. de tricrésyl phosphate sur terre d'infusoires - Température : 100° C	a) 5.10^{-6} b) 5.10^{-5}
Terphényles	a) Dissolution dans un solvant b) Enrichissement par : - Microsublimation (page 21) ou - Chromatographie solide-liquide (page 20)	- Détection : ionisation de flamme - Gaz porteur : azote - Colonne : 1,5 m apiezon L sur terre d'infusoire - Température : 280° C	a) 4.10^{-5} b) 2.10^{-5} 5.10^{-6}
Quaterphényles	voir terphényles	a) - Détection : ionisation de flamme - Gaz porteur : azote - Colonne : 3m50de LiCl sur terre d'infusoires - Température : 350 à 410° C b) - Détection : ionisation de flamme - Gaz porteur : azote - Colonne : 2m de silicone SE 30 - Température : 280° C	5.10^{-6} 10^{-6}
Produit brun déposé sur les parois	- Dissolution dans le cyclohexane ; spectrographie U.V. - Broyage et pastillage avec KBr ; spectrographie infra-rouge - Spectre RPE		Données qualitatives pour déterminer la structure du produit brun.

CHAPITRE II

EXPOSE DES RESULTATS

RENDEMENTS OBTENUS LORS DE LA PYROLYSE DU BIPHENYLE à 400°C EN PHASE VAPEUR ET EN PHASE LIQUIDE

Les rendements des différents produits obtenus ont été étudiés d'une part en fonction du taux de remplissage des ampoules contenant le biphényle, d'autre part en fonction du temps de pyrolyse. A 400°C, dans les ampoules employées, toutes identiques à 2 % près, la phase liquide apparaît pour un remplissage de 1;2,g environ, c'est-à-dire $7,6.10^{-3}$ moles, la tension de vapeur saturante du biphényle étant de 10,1 bars à cette température. [29]

D'une façon générale, nous avons constaté que la décomposition en phase liquide est plus rapide qu'en phase vapeur vapeur [2] et [6]. Les produits formés les plus abondants sont l'hydrogène, le benzène, les méta et para terphényles et un mélange de produits bruns fortement adhérant aux parois.

Les quantités de ces différents produits sont les suivantes :

Tableau VI

Pyrolyse en phase vapeur

Moles pour 5.10^{-3} moles de biphényle mis dans l'ampoule					Moles pour 1 mole de biphényle			
Temps	$H_2.10^7$	$C_6H_6.10^7$	$C_{18}H_{14(m+p)}.10^7$	Produit brun en at.g.C.10^5	$H_2.10^5$	$C_6H_6.10^5$	$C_{18}H_{14}.10^5$	Produit brun en at.g.C.10^4
10 h	0,4 ± 0,02	4 ± 0,2	1,6 ± 0,16		0,8	8	3,2	
24 h	0,85 ± 0,04	10 ± 0,5	3,5 ± 0,35		1,7	20	7	
48 h	1,45 ± 0,07	19 ± 1	6 ± 0,6		2,9	38	12	
72 h	2,0 ± 0,1	27 ± 1,5	9 ± 0,9	1,5 ± 0,07	4	54	18	31,6

Tableau VII

Pyrolyse en phase liquide

Moles pour 12.10^{-3} moles de biphényle dans l'ampoule				Moles pour 1 mole de biphényle		
Temps	$H_2.10^7$	$C_6H_6.10^6$	$C_{18}H_{14(m+p)}.10^6$	$H_2.10^5$	$C_6H_6.10^4$	$C_{18}H_{14}.10^4$
10 h	0,85 ± 0,04			1,7		
24 h	1,05 ± 0,1	5,4 ± 0,3	1,4 ± 0,15	3,9	10,8	2,8
48 h	4,1 ± 0,2	9 ± 0,5	2,15 ± 0,2	8,2	18	4,3
72 h	5,5 ± 0,3	11,1 ± 0,6	3,3 ± 0,3	11	22,2	6,6

N.B. : Il n'a pas été détecté de quaterphényles. Limite de détection : 10^{-8} moles.
Du toluène, des xylènes n'ont pas été détectés. Limite de détection : 5.10^{-6} moles/mole de biphényle.

Dans le mélange des terphényles la quantité de l'isomère méta est toujours un peu supérieure à celle du para, tandis que la concentration de l'ortho est négligeable.

En plus il se forme en proportion beaucoup plus faible que les corps précédents, des hydrocarbures aliphatiques : méthane, éthane, propane, butane, éthylène, acétylène et des traces de propène (voir tableau VIII).

Tableau VIII

Rendements d'hydrocarbures aliphatiques

Pyrolyse en phase vapeur :

Moles pour 1.10^3 mole de biphényle mis dans l'ampoule						Moles pour 1 mole de biphényle				
Temps	CH_4 $.10^9$	C_2H_6 $.10^9$	C_3H_8 $.10^9$	C_2H_4 $.10^9$	C_2H_2 $.10^9$	CH_4 $.10^6$	C_2H_6 $.10^6$	C_3H_8 $.10^6$	C_2H_4 $.10^6$	C_2H_2 $.10^6$
24 h	2	0,4	0,2	0,4	1,2	2	0,4	0,2	0,4	1,2
48 h	3	0,8	0,5	0,9	1,3	3	0,8	0,5	0,9	1,3
72 h	4	1,5	-	-	-	4	1,5	-	-	-

Tableau IX

Pyrolyse en phase liquide

Moles pour 11.10^3 moles de biphényle mis dans l'ampoule						Mole pour 1 mole de biphényle				
Temps	CH_4 $.10^9$	C_2H_6 $.10^9$	C_3H_8 $.10^9$	C_2H_4 $.10^9$	C_2H_2 $.10^9$	CH_4 $.10^7$	C_2H_6 $.10^7$	C_3H_8 $.10^7$	C_2H_4 $.10^7$	C_2H_2 $.10^7$
24 h	2	0,5	0,4	0,6	0,6	1,8	0,45	0,36	0,55	0,55
48 h	4,5	1	0,6	1,5	-	4	0,9	0,55	1,4	-
72 h	-	1,2	-	2	-	-	1,1	-	1,8	-

En phase vapeur, les figures 12 et 13 montrent bien que, jusqu'à des pressions sensiblement égales à la tension de vapeur saturante du biphényle à 400°C (correspondant à $7,0.10^{-3}$ moles de biphényle environ dans 44 ml), les quantités d'hydrogène et de benzène sont proportionnelles à la pression de biphényle régnant dans les ampoules. Pour les terphényles, les figures 14 et 15 montrent qu'il en est de même jusqu'à des pressions de biphényle de 6,5 bars (remplissage $4,5.10^{-3}$ à 5.10^{-3} moles de biphényle).

Pour des pressions supérieures, l'ordre est alors de 1,6 environ jusqu'à l'apparition de la phase liquide.

Le tableau X indique les espèces détectées et les rendements initiaux mesurés par la pente à l'origine, r_g relatifs à la phase gazeuse, r_l relatifs à la phase liquide, exprimés en moles par mole de biphényle et par heure. Les valeurs de r_l ont été tirées des résultats relatifs au taux de remplissage élevés ($> 7.10^{-3}$ moles de biphényle par ampoule) en retranchant les quantités formées à partir de la phase gazeuse à la pression de vapeur saturante. «Les ordres vrais» [30] des produits formés, ou «ordre en fonction des données initiales» faisant intervenir les rendements à l'origine r_g et r_l, figurent également dans ce tableau : on désigne par 0_g l'ordre pour la pyrolyse en phase gazeuse, 0_l l'ordre pour la pyrolyse en phase liquide.

Tableau X

Rendement initiaux r en phase gazeuse (g) et phase liquide (l) et ordre de la réaction chimique.

Corps détectés	r_g Moles/ mole biphényle/ h	r_l Moles/ moles biphényle	0_g	0_l
H_2	8.10^{-7}	$1,9.10^{-6}$	1	1
CH_4	6.10^{-8}	4.10^{-9}		
C_2H_6	$1,6.10^{-8}$	10^{-9}		
C_2H_4	$1,6.10^{-8}$	$1,7.10^{-8}$		
C_2H_2	$2,6.10^{-8}$	-		
C_3H_8	10^{-8}	10^{-9}		
C_3H_6	$< 10^{-9}$	$< 10^{-9}$		
C_6H_6	$8,2.10^{-6}$	5.10^{-5}	1	1
Métaterphényle	$2,4.10^{-6}$	$5,4.10^{-6}$	1 puis 1,6	1 puis 1,6
Paraterphényle	$1,8.10^{-6}$	$4,1.10^{-6}$	1 puis 1,7	1 puis 1,7

HYDROGENE

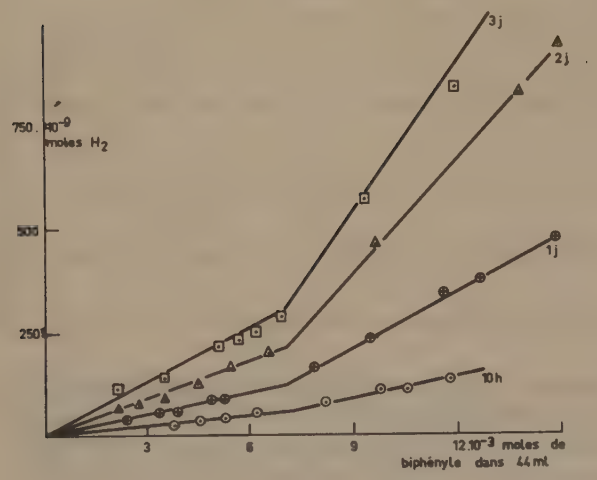


Fig. 12

BENZENE

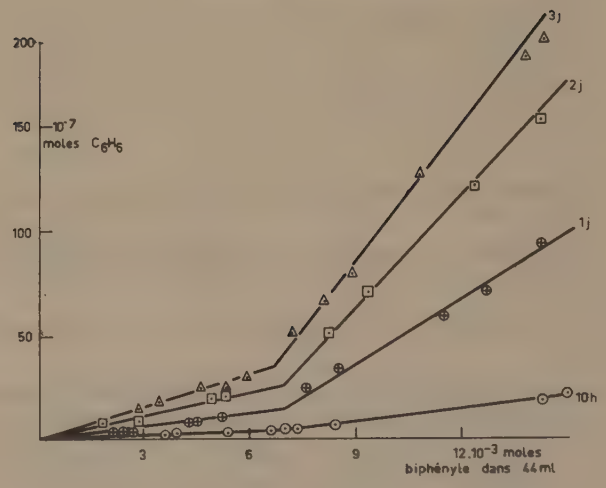


Fig. 13

METATERPHENYLE

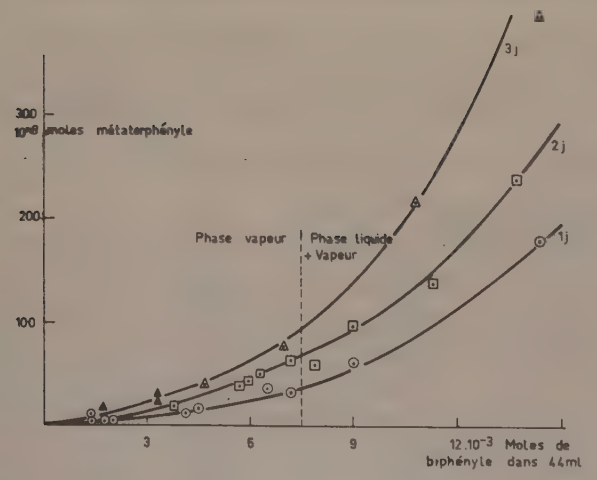


Fig. 14

PARA TERPHERNYLE

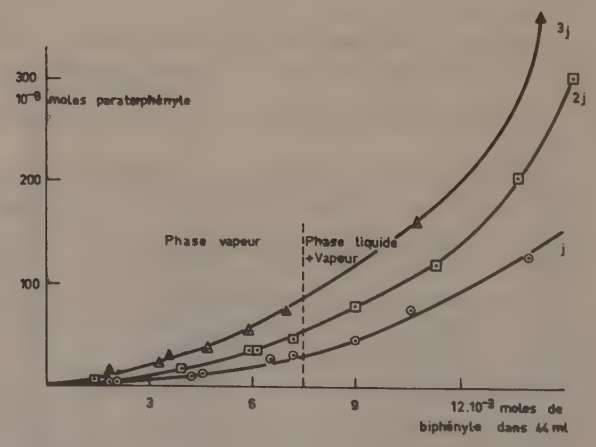


Fig. 15

Le rendement initial r_g du benzène est environ dix fois plus élevé que celui de l'hydrogène.

Les rendements d'hydrogène, de benzène, de terphényles (fig. 16 à 23) sont proportionnels au temps, au début de la pyrolyse, mais tendent ensuite à diminuer pour des durées de décomposition supérieures à deux jours.

Les diagrammes de formation des hydrocarbures aliphatiques gazeux en fonction de la quantité de biphényle présent dans l'ampoule ont tous la même allure générale.

Ils atteignent un maximum pour une pression correspondant à un remplissage de 3.10^{-3} moles de biphényle, et un minimum pour un remplissage de 7.10^{-3} moles de biphényle, c'est-à-dire lors de l'apparition de la phase liquide dans l'ampoule. (fig. 25 et 26).

Les figures 27 et 28 donnent la variation des rendements de ces hydrocarbures en fonction du temps de pyrolyse pour des taux de remplissage de 1 et 11.10^{-3} moles de biphényle dans l'ampoule.

Nous n'avons pas pu déterminer leurs ordres de formation, car les quantités de ces hydrocarbures sont trop proches de la limite de détection pour en permettre le dosage précis.

STRUCTURE DU PRODUIT BRUN DEPOSE SUR LES PAROIS DES AMPOULES

A l'exception du produit brun adhérant très fortement aux parois des ampoules, la totalité des produits de la pyrolyse est éliminée de celles-ci par sublimation. La solution obtenue par reflux de morceaux d'ampoules avec du cyclohexane exempt de corps aromatiques est passée en chromatographie gazeuse afin de s'assurer que cette élimination a été totale ; cette élimination effectuée, on gratte les parois internes des ampoules afin d'en détacher quelques parcelles de produit brun. On a ensuite fait un dosage carbone-hydrogène *. On a obtenu : $C/H = 1{,}53 \pm 0{,}1$ correspondant à une formule $(C_6H_{3{,}9 \pm 0{,}3})_n$. L'imprécision de la mesure provient de la très faible quantité que nous avons réussi à recueillir. Pour n suffisamment élevé cette composition est comparable à celle des polyphényles $C_6H_5 - (C_6H_4)_p - C_6H_5$.

Comme les quaterphényles auraient été vus par chromatographie gazeuse, on a donc $n \geqslant 5$.

Pour obtenir un spectre infra-rouge de ce produit, et en raison de sa très faible solubilité dans les solvants usuels, on a dû le broyer avec du KBr dans la proportion de 0,5 %.

Le spectre de la pastille obtenue à partir de ce mélange, présente les caractéristiques suivantes : (Fig. 29).

Le doublet à 3.030 - 3.070 cm^{-1} est caractéristique [6] de la liaison CH aromatique montrant la nature aromatique du composé brun. Les bandes peu intenses se trouvant dans la région 2.000 - 1.600 cm^{-1} sont des bandes de conjugaison et ne peuvent pas donner de renseignements très précis [31]. La région comprise entre 1.300 et 1.000 cm^{-1} se prête difficilement à l'analyse des produits car les liens entre leurs modifications et la structure ou la masse des composés sont encore très imparfaitement connus [32]. Par contre l'examen du domaine spectral compris entre 1.000 et 600 cm^{-1} présente un intérêt certain [31].

A 695 - 701 cm^{-1}, on observe une bande intense due à la déformation du noyau monosubstitué. On la rencontre dans tous les spectres de para-para-quaterphényle, méta et para terphényles et biphényle obtenus en pastilles de KBr (Fig. 29 à 33).

A 750 - 737 cm^{-1}, on observe une bande intense due à la liaison = CH du noyau.

* Nous remercions le Laboratoire Municipal qui a bien voulu se charger de l'analyse carbone-hydrogène.

QUANTITES D'HYDROGENE EN FONCTION DU TEMPS DE PYROLYSE
A TAUX DE REMPLISSAGE CONSTANT

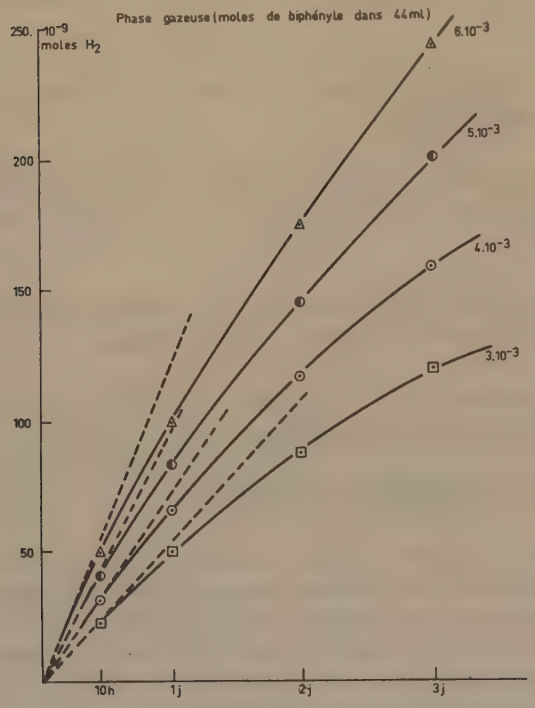


Fig. 16

QUANTITES D'HYDROGENE EN FONCTION DU TEMPS DE PYROLYSE
A TAUX DE REMPLISSAGE CONSTANT

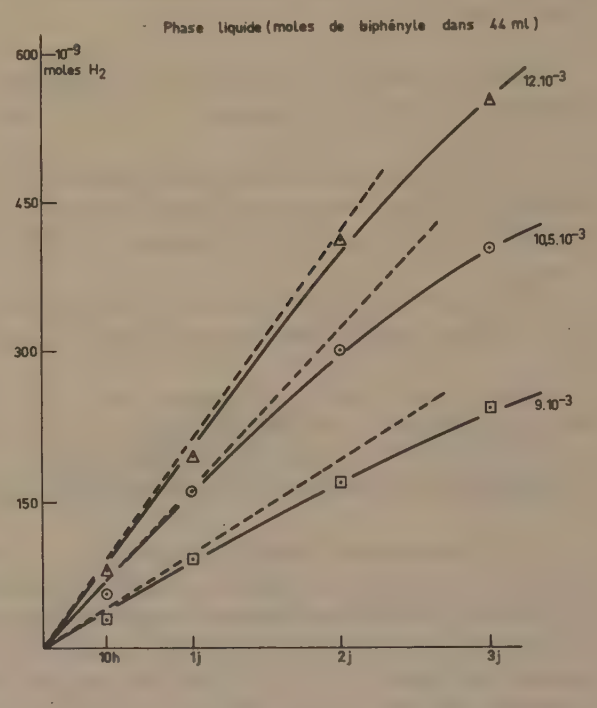


Fig. 17

QUANTITES DE BENZENE EN FONCTION DU TEMPS DE PYROLYSE
A TAUX DE REMPLISSAGE CONSTANT

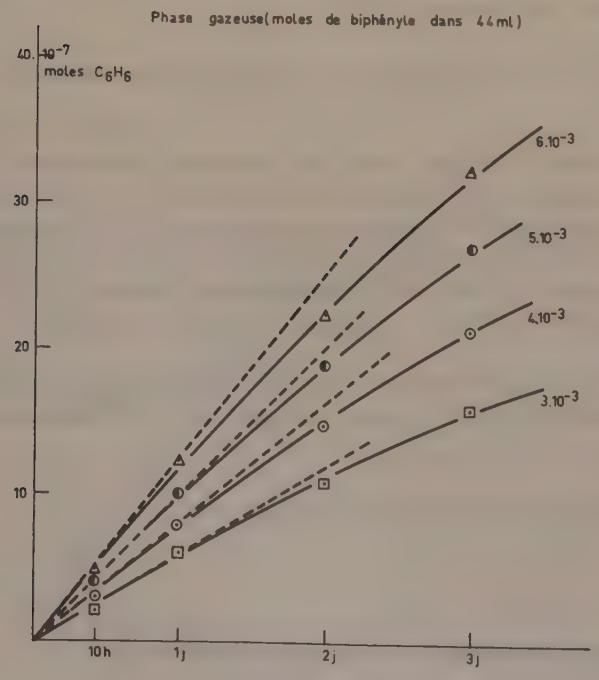


Fig. 18

QUANTITES DE BENZENE EN FONCTION DU TEMPS DE PYROLYSE
A TAUX DE REMPLISSAGE CONSTANT

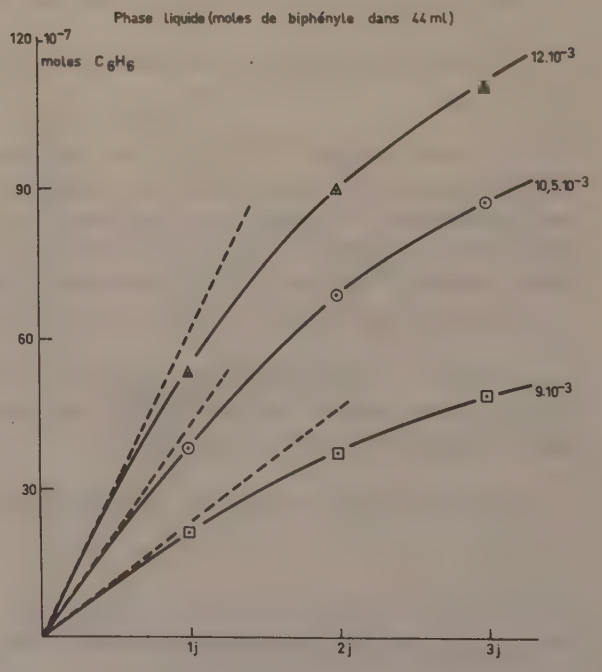


Fig. 19

QUANTITES DE META-TERPHENYLE EN FONCTION DU TEMPS DE PYROLYSE
A TAUX DE REMPLISSAGE CONSTANT

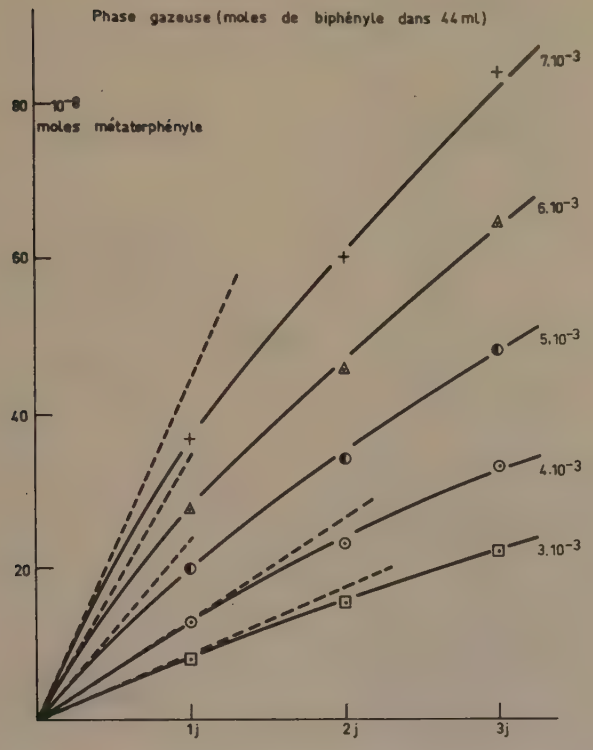


Fig. 20

QUANTITES DE META-TERPHENYLE EN FONCTION DU TEMPS DE PYROLYSE
A TAUX DE REMPLISSAGE CONSTANT

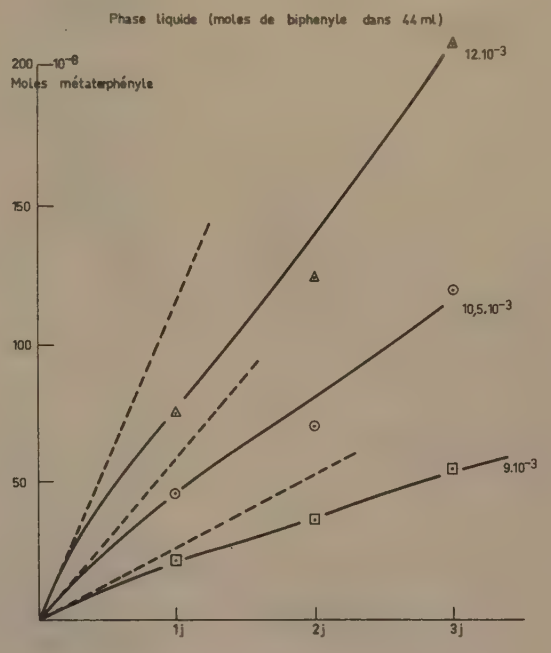


Fig. 21

QUANTITES DE PARA-TERPHENYLE EN FONCTION DU TEMPS DE PYROLYSE
A TAUX DE REMPLISSAGE CONSTANT

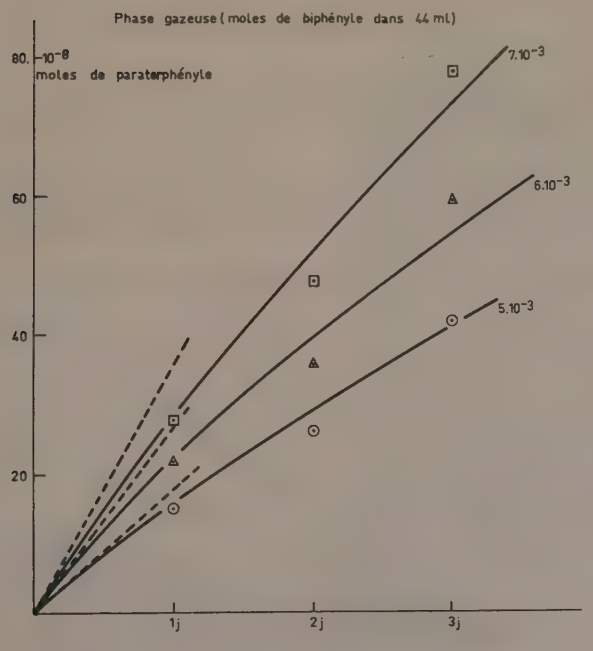


Fig. 22

QUANTITES DE PARA-TERPHENYLE EN FONCTION DU TEMPS DE PYROLYSE
A TAUX DE REMPLISSAGE CONSTANT

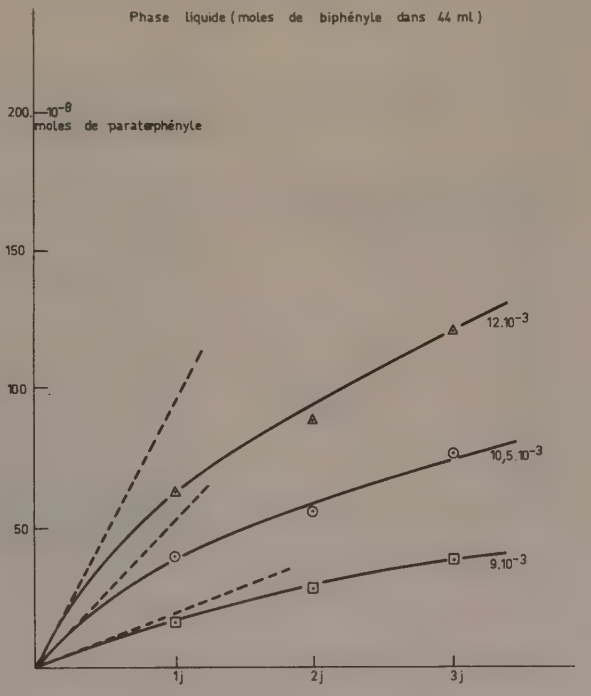


Fig. 23

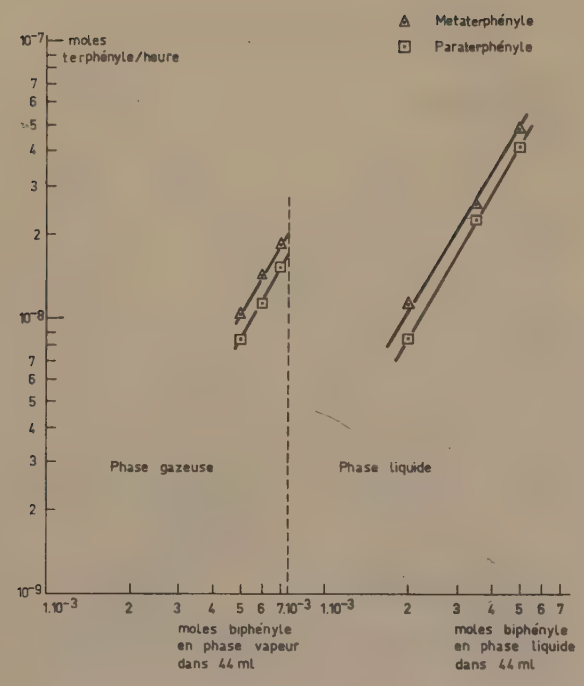


Fig. 24

QUANTITES DE METHANE ET D'ETHANE
1 jour de pyrolyse

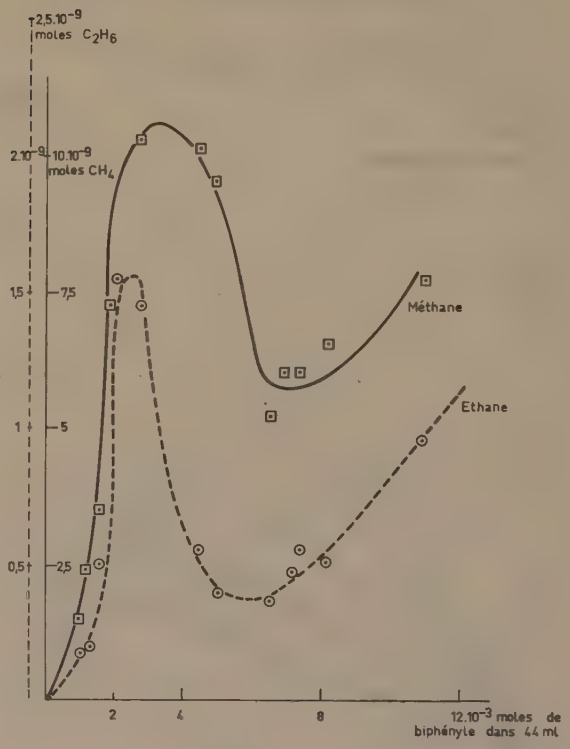


Fig. 25

PROPANE ET ETHYLENE
1 jour de pyrolyse

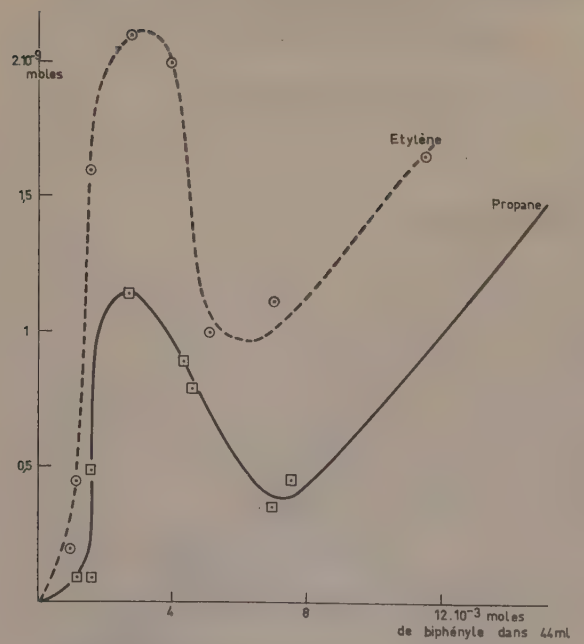


Fig. 26

QUANTITES D'HYDROCARBURES ALIPHATIQUES EN FONCTION DU TEMPS DE PYROLYSE

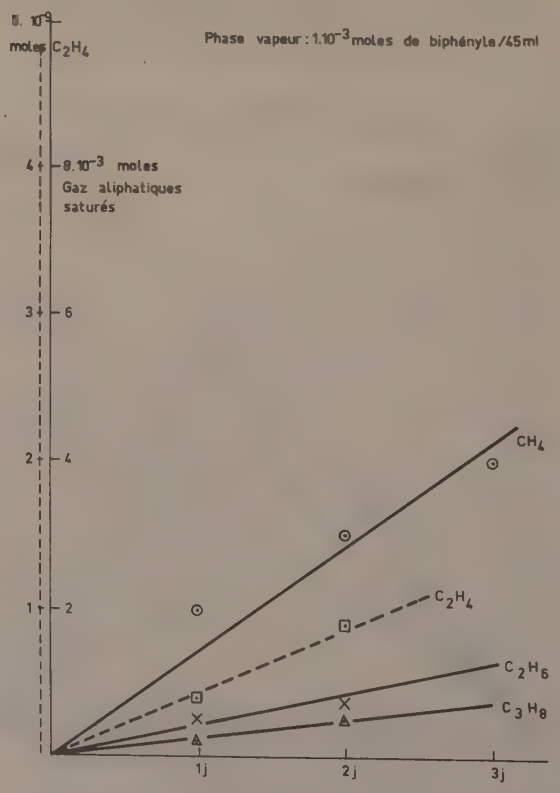


Fig. 27

QUANTITES D'HYDROCARBURES ALIPHATIQUES
EN FONCTION DU TEMPS DE PYROLYSE

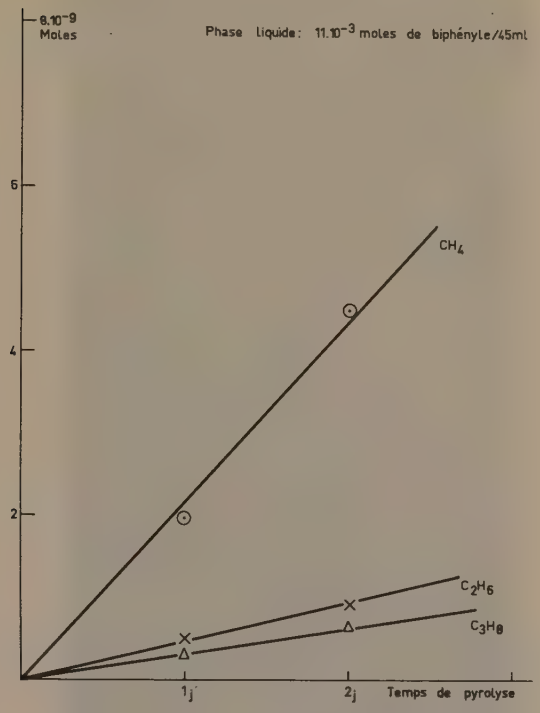


Fig. 28

A 833 - 810 cm^{-1}, on rencontre une bande caractéristique des noyaux disubstitués en para. Elle est présente dans les spectres du paraterphényle et du para-para-quaterphényle (fig. 32 et 33) mais est absente dans ceux du métaterphényle, du biphényle et du produit brun (fig. 29, 30 et 31). On observe en outre (fig. 29) une bande normalement très intense à 2.930 cm^{-1} permettant d'invoquer la présence de quelques liaisons CH aliphatiques [31].

Il découle de toutes ces constatations que le mélange inconnu est constitué, dans sa majorité, d'isomères méta de composés aromatiques probablement partiellement hydrogénés.

Le spectre ultra-violet de la solution obtenue par chauffage à reflux de morceaux d'ampoules dans le cyclohexane après l'élimination montre un maximum d'absorption pour une longueur d'onde de 2. 580 Å.

Ceci est à rapprocher du tableau XI du à BATES [4], reproduit page 41.

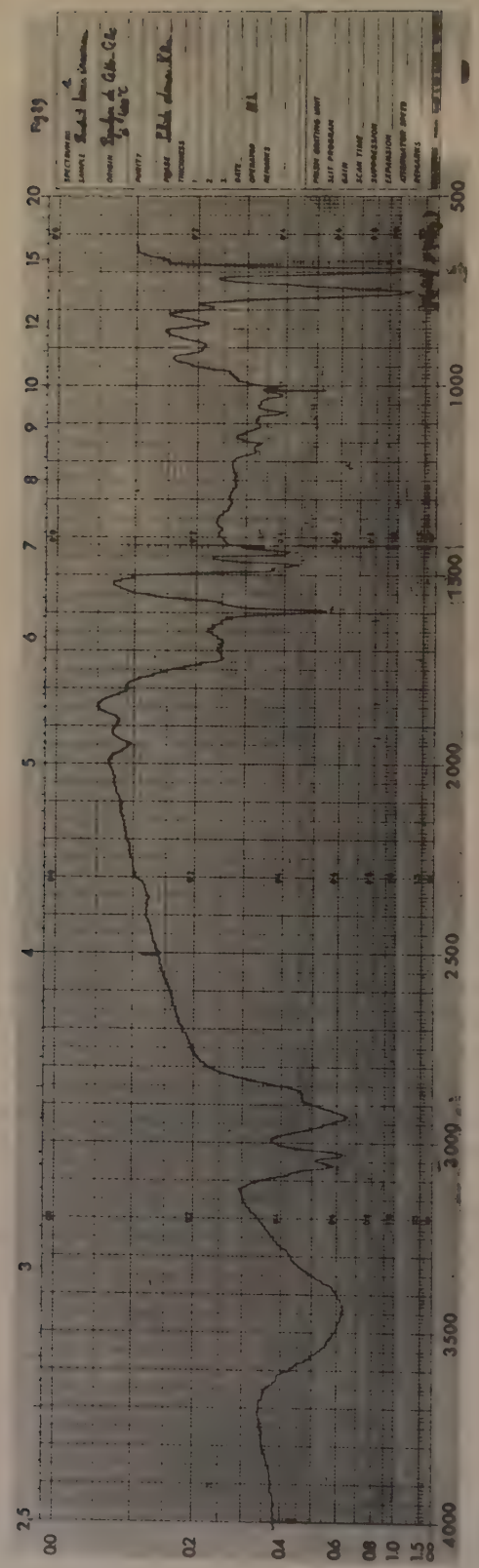


Fig. 29

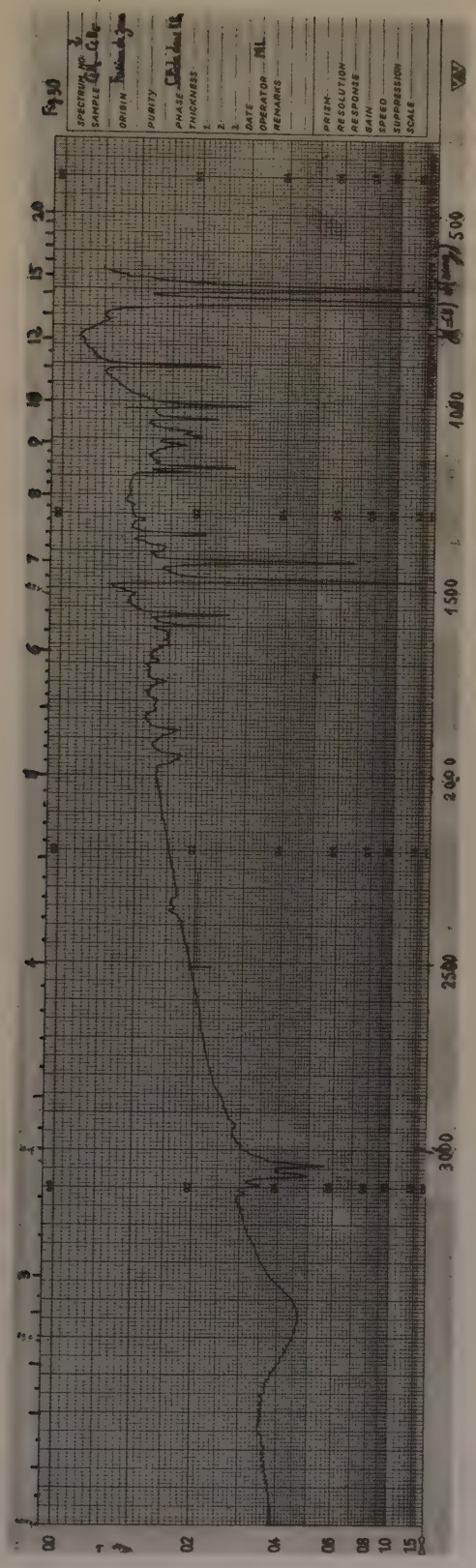


Fig. 30

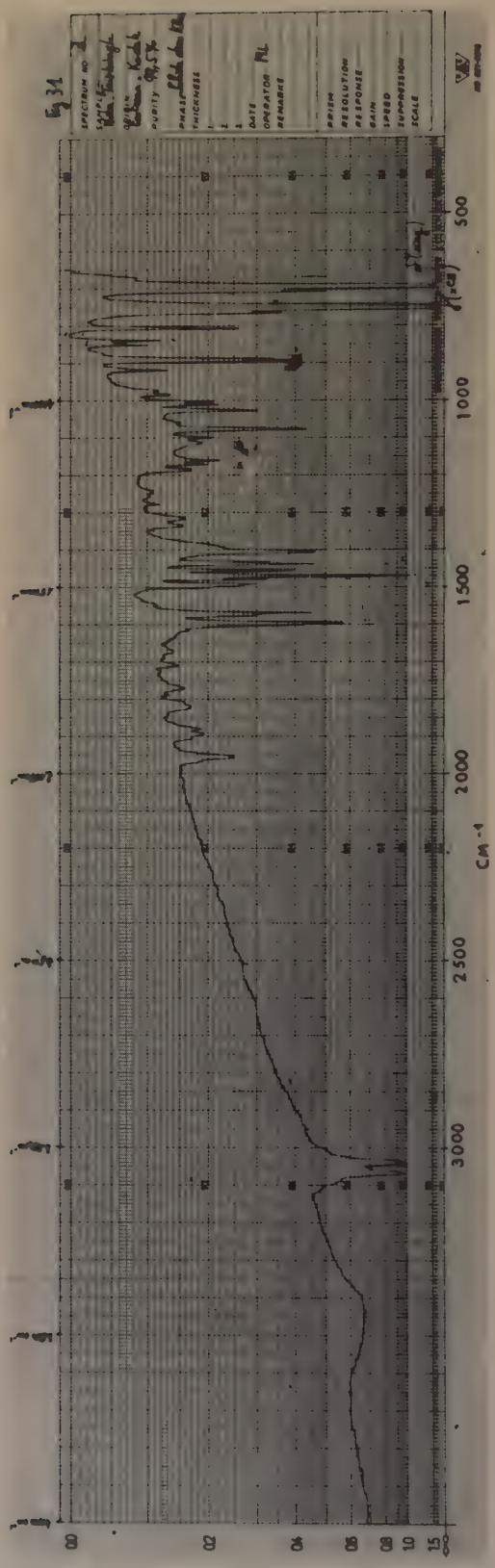


Fig. 31

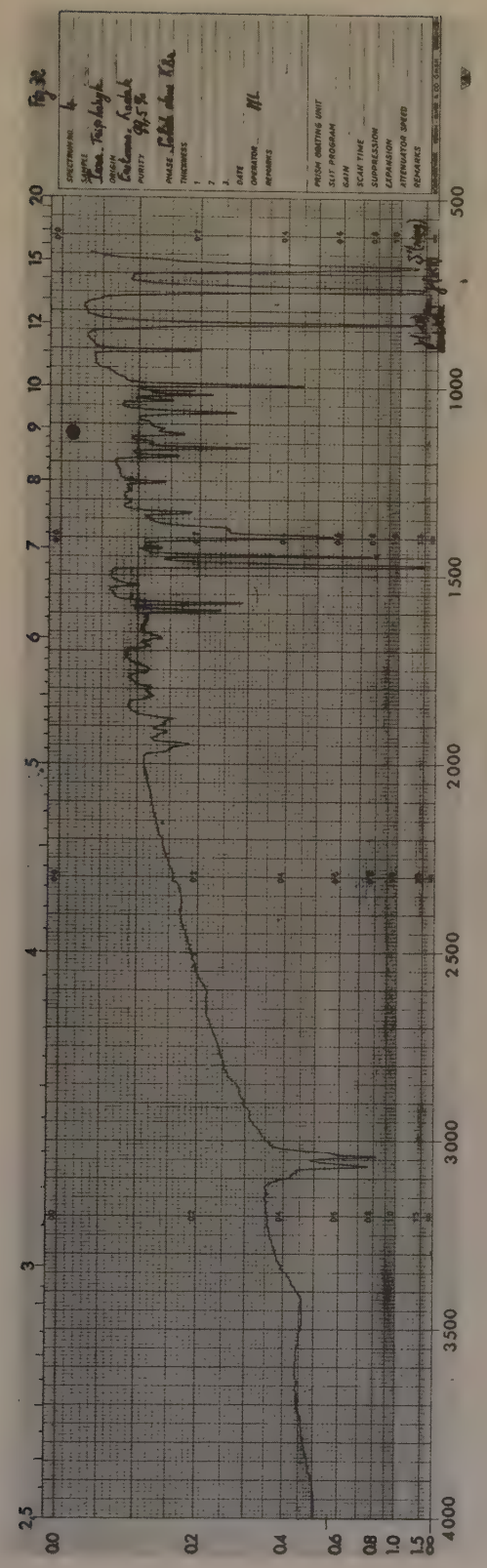


Fig. 32

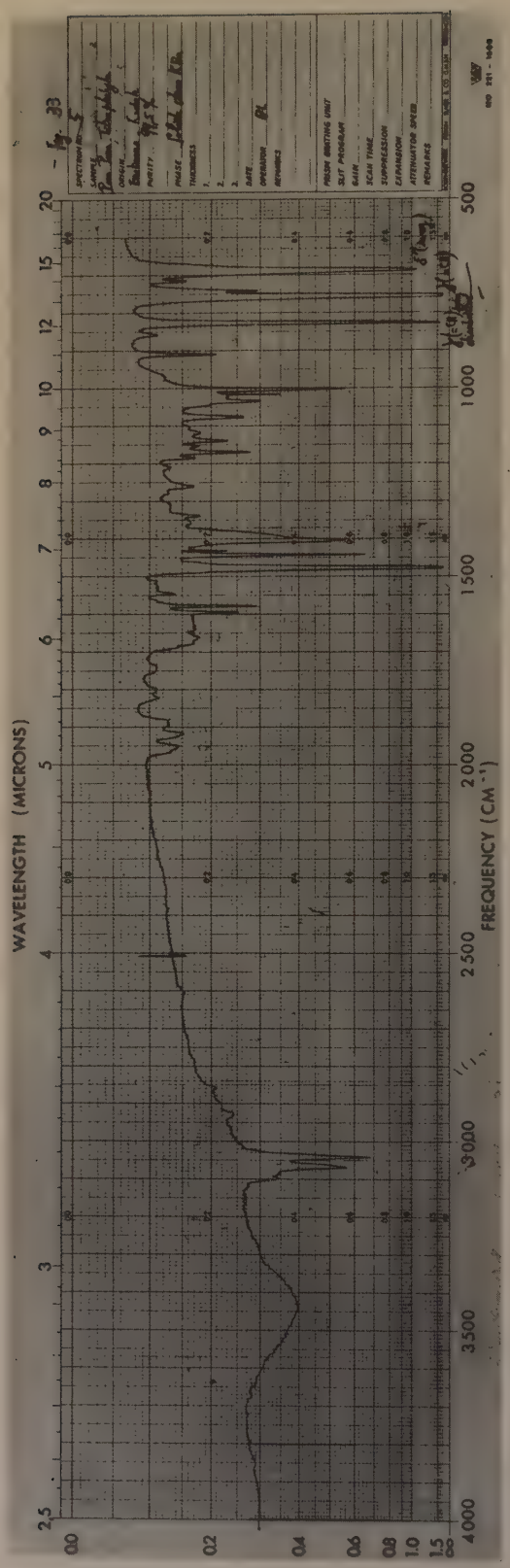

WAVELENGTH (MICRONS)
FREQUENCY (CM.⁻¹)
2.5
3
4
5
6
7
8
9
10
12
15
20
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.5
2.0

Fig. 33

Tableau XI

Variation de la longueur d'onde du maximum d'absorption UV en fonction du nombre de noyaux aromatiques branchés, soit en méta, soit en para.

Séries Para			Séries Méta		
No. of benzène nuclei	max (Å)	max	No. of Benzène nuclei	max (Å)	max
2	2515	18,300	2	2515	18,300
3	2800	25,000	3	2515	44,000
4	3000	39,000	9	2530	184,000
5	3100	62,000	10	2530	213,000
6	3175	56,000	11	2530	215,000
			12	2530	233,000
			13	2530	252,000
			14	2530	283,000
			15	2540	309,000
			16	2550	320,000 (approx.)

La spectrographie infra-rouge ayant montré que l'on était en présence de composé méta, nous pourrons considérer que le nombre moyen de noyaux aromatiques contenus dans les molécules du produit brun est vraisemblablement supérieur à 16.

Un peu de poudre de $(C_6H_4)_n$ a été examinée en résonance paramagnétique électronique*. On observe un signal (fig. 34) ne présentant pas de structure hyperfine, et qui a une largeur de 6,25 gauss. Le produit brun contient 7.10^{17} centres paramagnétiques par gramme, soit $5,4.10^{19}$ centres par cycle aromatique.

L'absence de structure hyperfine indique la délocalisation du spin électronique sur plusieurs noyaux benzéniques et la stabilité de ce radical doit être attribuée à cette délocalisation.

STOECHIOMETRIE DE LA REACTION. BILAN.

Le dosage des produits formés (tableau VI) permet d'établir un bilan des libérations et consommations d'hydrogène. En effet les seules équations stoechiométriques pouvant rendre compte de la formation de l'hydrogène, du benzène, de terphényles et des polyphényles $(C_6H_4)_n$ sont :

$$3\ C_6H_5 - C_6H_5 = 2\ C_6H_5 - C_6H_4 - C_6H_5 + H_2 \quad (1)$$

$$C_6H_5 - C_6H_5 + H_2 = 2\ C_6H_6 \quad (2)$$

$$n\ C_6H_5 - C_6H_5 = C_6H_5 - (C_6H_4)_{2(n-1)} - C_6H_5 + (n-1)\,H_2 \quad (3)$$

La formation d'une molécule de terphényle est accompagnée de celle d'un H ou son équivalent : l'apparition d'une molécule de benzène entraîne la consommation d'un H ou de son équivalent. La formation du halo brun ayant pour formule brute $(C_6H_{3,9\pm0,3})_n$, moins hydrogéné que le biphényle, doit s'accompagner de la libération d'une certaine quantité d'hydrogène :

après pyrolyse, durant trois jours, de 5.10^{-3} moles de biphényle (tableau VI) la quantité de dépôt brun correspond à $(1,5 \pm 0,07).10^{-5}$ atomes gramme de carbone, donc à la libération de $\frac{(5 - 3,9) \times 1,5.10^{-5}}{6} = (27,5 \pm 4)\,10^{-7}$ atomes hydrogène libérés.

* Nous remercions M. CHACHATY qui a bien voulu enregistrer le spectre R.P.E. de nos échantillons.

SPECTRE RPE de $(C_6H_4)_n$

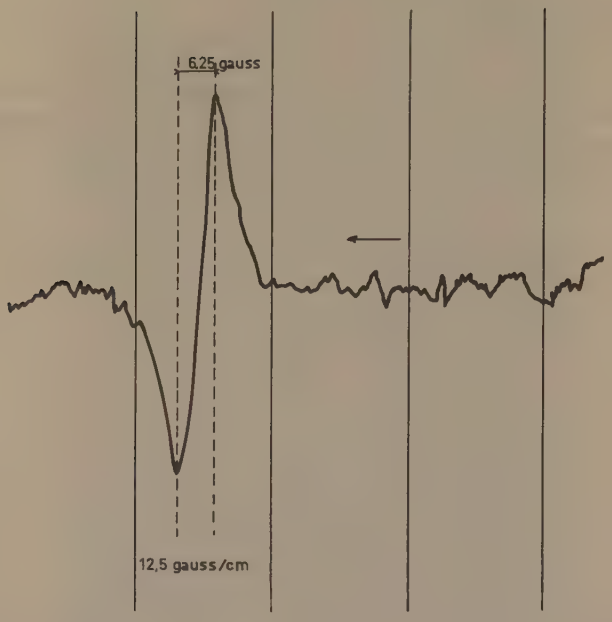


Fig. 34

Pour une pyrolyse de 5.10^{-3} moles de biphényle durant trois jours, (tableau VI) le bilan est donc le suivant :

Tableau XII

Bilan hydrogène

Corps formés (moles)	Consommation de H (atome gramme)	Production H (atome gramme)	Corps formés (moles)
H_2:(2,0±0,1).10^{-7}	(4,0±0,2).10^{-7}	(9±0,9.10^{-7}	$C_{18}H_{14}$:(9±0,9).10^{-7}
C_6H_6:(27±1,5).10^{-7}	(27,0 ±1,5).10^{-7}	(27,5 ±4).10^{-7}	$C_6H_{3,9})_n$:(1,5 ±0,07).10^{-5}
Gaz aliphatiques	(0,4 ±0,04).10^{-7}		
	(31,4 ±1,75).10^{-7}	(36,5 ±4,9).10^{-7}	
	29,7 5.10^{-7}<-H<33,15.10^{-7}	31,6.10^{-7}<+H<41,4.10^{-7}	

Les deux colonnes du bilan (tableau XII) s'équilibrent dans les limites des erreurs analytiques. Ce bilan se vérifie avec des marges d'erreur similaires pour différents temps de pyrolyse et différents remplissages ; nous en tirons quelque confiance pour penser avoir dosé tous les corps se formant au cours de la pyrolyse.

Evaluant le rapport carbone/ hydrogène de la totalité de corps dosés on a, par exemple, pour les données du tableau VI page suivante :

Tableau XIII

Rapport carbone/ hydrogène de la totalité des corps dosés.

Corps dosés (moles)	Atome grammes C	Atome grammes H
H_2: $(2,0 \pm 0,1)10^{-7}$		$(4,0 \pm 0,2).10^{-7}$
C_6H_6: $(27 \pm 1,5)10^{-7}$	$(162 \pm 8).10^{-7}$	$(162 \pm 8).10^{-7}$
$C_{18}H_{14}(9.10^{-7} \pm 0,9)$	$(162 \pm 16,2).10^{-7}$	$(126 \pm 12,6).10^{-7}$
$(C_6H_{3,9})_n$: $(1,5 \pm 0,07)10^{-5}$	$(150 \pm 7;5).10^{-7}$	$(97,5 \pm 12).10^{-7}$
	$474.10^{-7} \pm 32$	$390.10^{-7} \pm 32,8$

d'où C/H = 1,17 ± 0,1 à comparer à C/H = 1,20 pour le biphényle.

Le taux de décomposition du biphényle étant très faible (inférieur à 0,1 %), il a, bien évidemment, été impossible de déterminer directement le nombre de molécules de biphényle disparues au cours de la pyrolyse, mais il l'a été à partir de la somme des produits apparus (fig. 35).

MOLES DE BIPHENYLE DECOMPOSES POUR 100 MOLES
INTRODUITES DANS L'AMPOULE

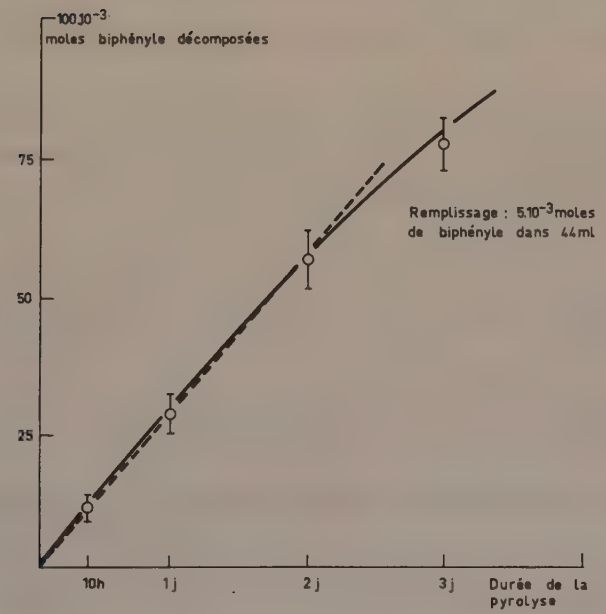


Fig. 35

Cependant les rendements de $(C_6H_{3,9})_n$ n'ont pu être déterminés pour des temps de pyrolyse inférieurs à trois jours, les quantités à doser étant trop faibles ; nous avons donc supposé qu'elles étaient proportionnelles au temps, comme le sont celles des terphényles (cf. fig. 20) jusqu'à deux jours.

La figure 35 montre que la proportion des molécules de biphényle disparues reste très faible et que les quantités sont proportionnelles jusqu'à deux jours, ainsi qu'il est normal de l'attendre dans ces conditions. On a vu (fig. 16 à 23) qu'il en va de même pour les produits formés. La non proportionalité observée pour des pyrolyses plus longues (3 jours) est due à un phénomène perturbateur dont nous reparlerons plus loin.

CHAPITRE III

EFFETS DE L'AUGMENTATION DE L'AIRE DE LA SURFACE DE VERRE ET EFFETS DE LA NATURE DES SURFACES

A - SURFACES DE VERRE PYREX

Afin d'étudier les éventuels effets de la surface interne de l'ampoule sur les rendements des différents produits obtenus au cours de la pyrolyse, nous avons répété les manipulations décrites précédemment sur des ampoules contenant un certain nombre de capillaires de verre pyrex. Les expériences ont été faites avec 5, 10, 15 et 20 capillaires, conduisant à une multiplication de la surface respectivement par : 2, 3, 4 et 5, la diminution du volume libre interne de l'ampoule n'excédant pas 10 %. La durée des pyrolyses est de 48 heures. La surface des parois d'une ampoule sans capillaires est égale à 100 ±5 cm2.

Les remplissages de ces ampoules sont effectués de telle manière que la pression de biphényle soit constante (3,3 bars, ce qui correspond à $2{,}5.10^{-3}$ moles de biphényle / 44 ml.), durant toute cette série d'expériences.

Les figures 36 à 41 indiquent les rendements de pyrolyse observés pour les différents produits. Elles se classent en trois catégories :

- Proportionalité des rendements à la surface pour terphényles, benzène et $(C_6H_4)_n$, ce dernier exprimé en atome - grammes de carbone (fig. 36 à 38).

- Proportionalité initiale puis diminution de la pente à mesure que l'aire de la surface croît, pour l'hydrogène, (fig. 39).

- Effet croissant de la surface à mesure que son étendue augmente : hydrocarbures aliphatiques (fig. 40 et 41), les rendements restant malgré tout très faibles par rapport à ceux des produits précédents. Enfin, pour des surfaces égales ou supérieures à 500 cm2, on constate la formation d'environ 10^{-7} moles de mm. et m.p. quaterphényles.

En remplaçant les capillaires utilisés pour augmenter la superficie des parois par des tubes concentriques soutenus par des picots afin que les surfaces en contact soient les plus faibles possible, nous avons constaté les mêmes phénomènes.

Toutes ces courbes montrent que pour une surface nulle, la pyrolyse du biphényle est négligeable. La dégradation à 400° C aurait donc lieu en phase adsorbée.

B - EFFETS DE LA NATURE DES SURFACES SUR LES RENDEMENTS DES PRODUITS FORMES AU COURS DE LA PYROLYSE.

Vu l'influence ainsi constatée de l'étendue de la surface, il est intéressant de varier sa nature.

RENDEMENTS DU META ET PARA TERPHENYLE EN FONCTION DE L'AIRE DE LA SURFACE INTERNE DES AMPOULES.

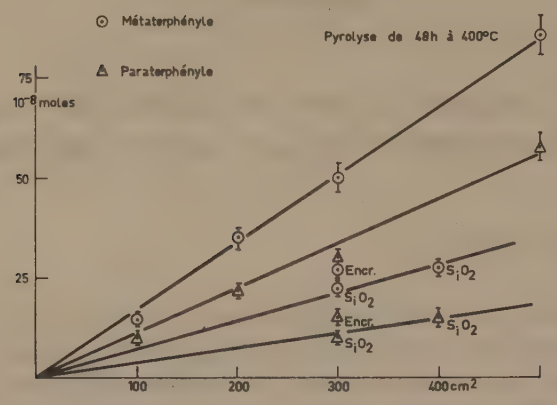


Fig. 36

RENDEMENTS DE BENZENE EN FONCTION DE L'AIRE DE LA SURFACE INTERNE DES AMPOULES

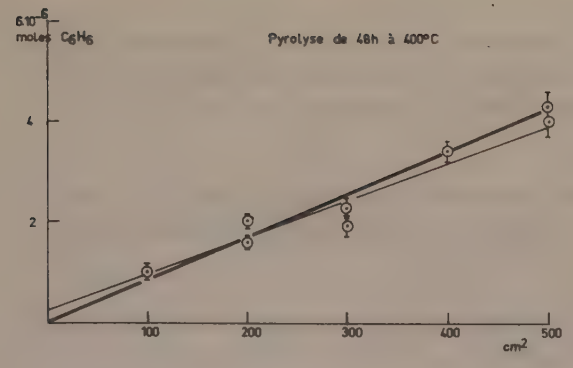


Fig. 37

RENDEMENTS EN POLYPHENYLE $(C_6H_4)_n$ EN FONCTION DE L'AIRE DE LA SURFACE DES AMPOULES

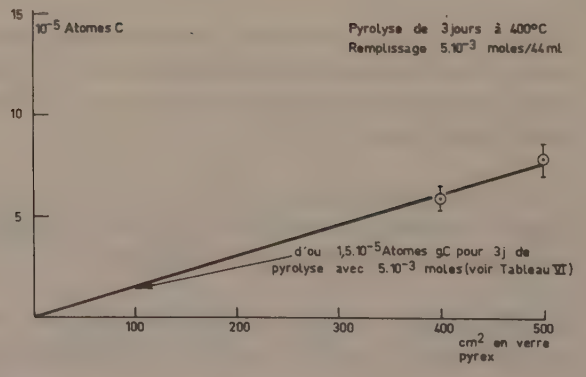


Fig. 38

RENDEMENTS DE L'HYDROGENE EN FONCTION DE L'AIRE DE LA SURFACE INTERNE DES AMPOULES

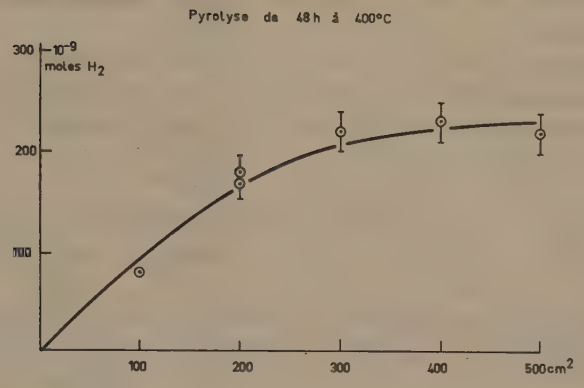


Fig. 39

RENDEMENTS DU METHANE, DE L'ETHANE ET DU PROPANE EN FONCTION DE L'AIRE DE LA SURFACE INTERNE DES AMPOULES

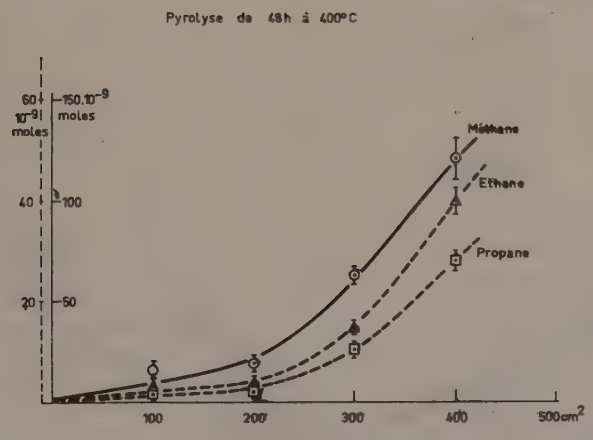


Fig. 40

RENDEMENTS D'ETHYLENE, D'ACETYLENE ET DEPROPYLENE EN FONCTION DE L'AIRE DE LA SURFACE INTERNE DES AMPOULES

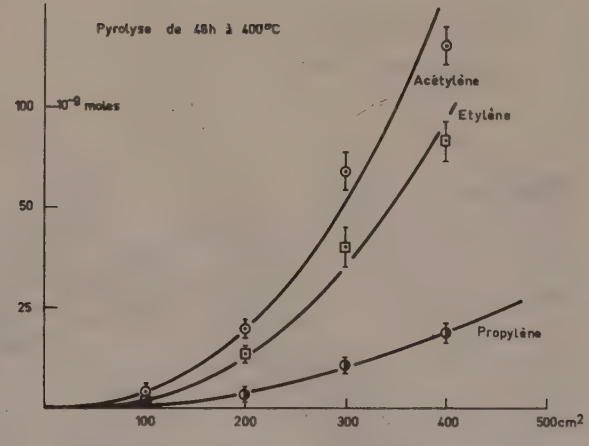


Fig. 41

RENDEMENTS DES TERPHENYLES POUR DES PAROIS DE DIFFERENTES NATURE

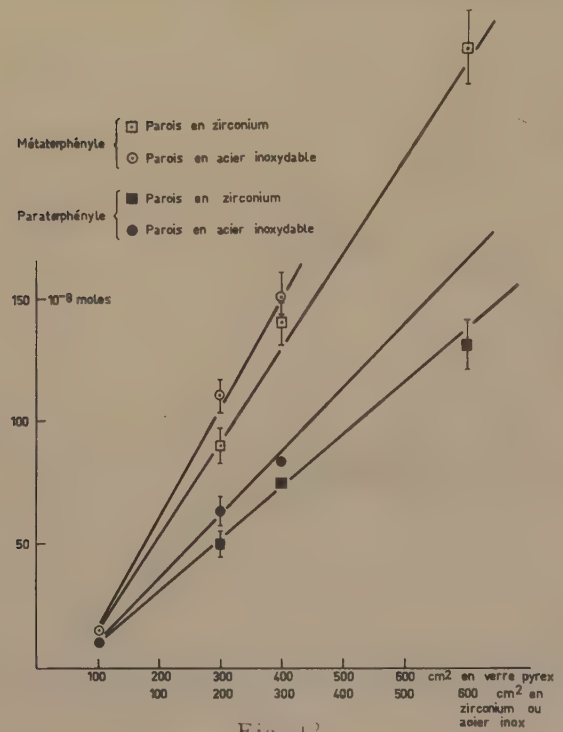


Fig. 42

RENDEMENTS DE BENZENE ET D'HYDROGENE POUR DES PAROIS DE DIFFERENTES NATURE

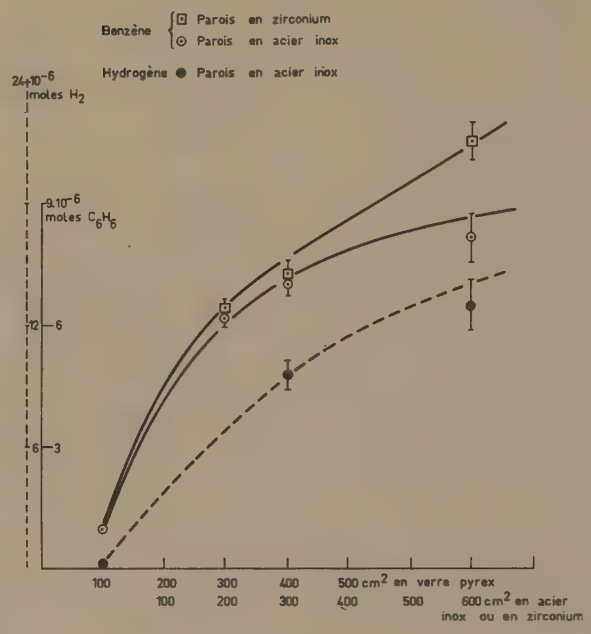


Fig. 43

RENDEMENTS DE METHANE ET D'ETHANE POUR DES PAROIS DE DIFFERENTES NATURES

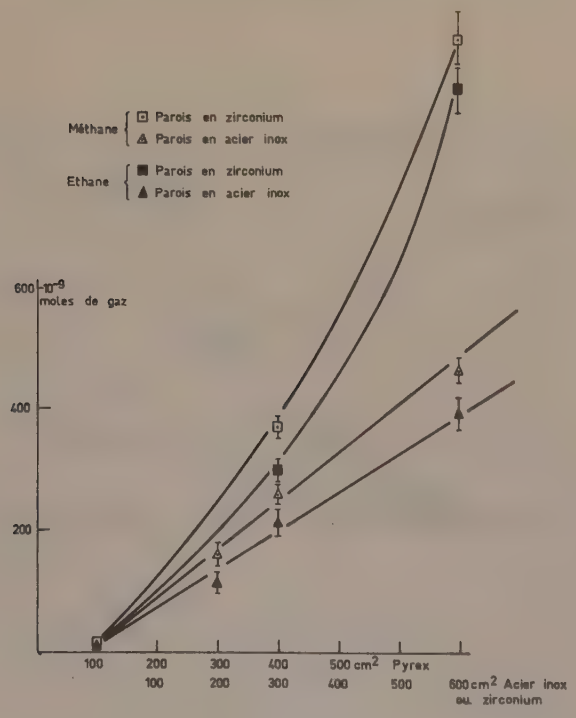


Fig. 44

RENDEMENTS DE PROPANE ET DE BUTANE POUR DES PAROIS DE DIFFERENTES NATURES

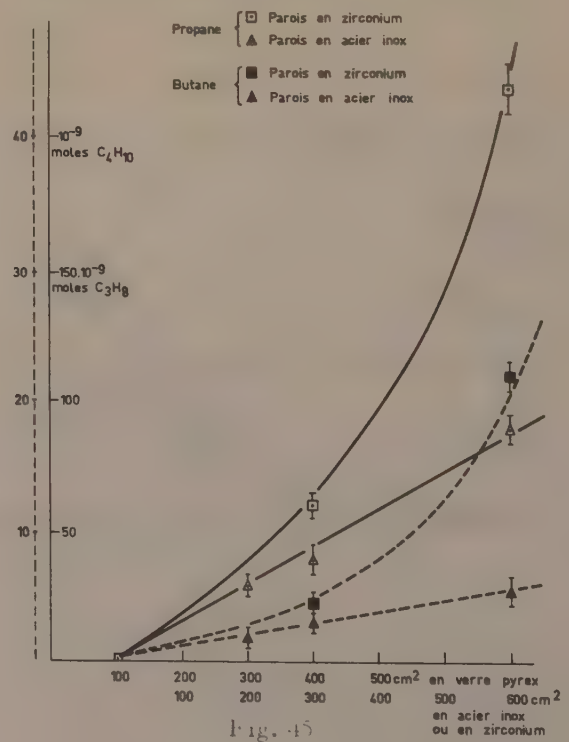


Fig. 45

a) Ampoules de silice

Des pyrolyses ont été effectuées en ampoules de silice chargées d'un nombre variable de capillaires en silice. Les rendements trouvés en hydrogène, benzène et terphényles ont été diminués d'un facteur deux environ par rapport à ceux observés dans les ampoules en pyrex.

b) Pyrolyse en ampoules de pyrex contenant des feuilles d'acier inoxydable ou de zirconium

Des ampoules de pyrex dans lesquelles on avait préalablement inséré des feuilles d'acier inoxydable ou de zirconium, ont été remplies avec du biphényle et pyrolysées suivant la technique décrite plus haut. Ces feuilles avaient été auparavant décapées à chaud dans une solution constituée par :

Acide nitrique	10 %
Acide fluorhydrique	5 %
Eau distillée	85 %

rincées soigneusement à chaud dans de l'eau distillée et séchées durant 24 heures à l'étuve. Les surfaces géométriques mises en oeuvre ont été de 200, 300 et 600 cm^2. Le coefficient de rugosité de ces feuilles métalliques n'a pas été mesuré.

Les figures 42 à 46 montrent la variation des rendements des différents produits formés suivant l'aire et la nature chimique des surfaces utilisées dans une ampoule de pyrex, cette dernière ayant une surface de 100 cm^2. Les rendements obtenus sont supérieurs à ceux obtenus avec des surfaces en pyrex ayant mêmes dimensions géométriques à la seule exception des rendements d'acétylène. (fig. 41 et 46).

RENDEMENTS D'ACETYLENE ET DE PROPYLENE
POUR DES PAROIS DE DIFFERENTES NATURES

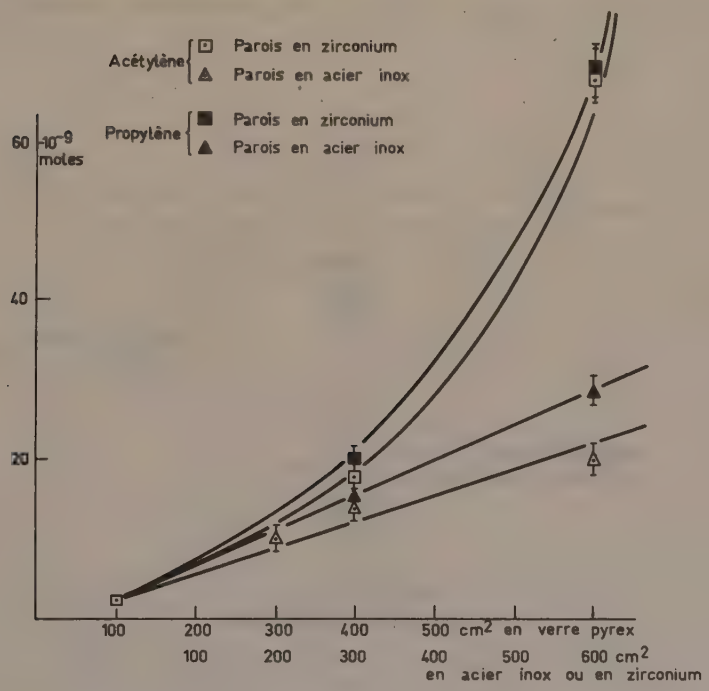


Fig. 46

Dans le cas du zirconium, la totalité de l'hydrogène moléculaire produit avait été absorbée par ce métal, la formation, dans ces conditions, d'hydrure de zirconium étant bien connue [33]. Le dosage de l'hydrogène dans le zirconium a été effectué en dégazant ce dernier à 1.050°C sous vide [34] et en envoyant le gaz désorbé dans un chromatographe en phase gazeuse. On a obtenu $4,2.10^{-5}$ moles d'hydrogène, pour $2,5.10^{-3}$ moles de biphényle dans 44 ml. avec une surface de 600 cm^2 de zirconium.

On remarque que les formes de certaines courbes donnant les rendements en fonction de la superficie, ne varient pas avec la nature chimique de cette dernière : c'est le cas pour l'hydrogène et les terphényles.

Les rendements de benzène, linéaires avec la superficie dans le cas du pyrex, paraissent tendre vers une limite dans le cas du zirconium et de l'acier inoxydable.

Les très faibles rendements des hydrocarbures aliphatiques dans le cas du pyrex et du zirconium, évoluent identiquement tandis qu'ils sont linéaires avec la superficie dans le cas de l'acier inoxydable.

c) Pyrolyse en ampoules de pyrex ayant déjà servi pour une pyrolyse précédente.

Nous avons indiqué plus haut (chap. II), l'apparition de halos bruns adhérant aux parois des ampoules au cours de la pyrolyse. Afin de connaître l'effet de ces produits brunâtres sur les rendements des produits formés, deux pyrolyses ont été effectuées, successivement dans la même ampoule : le biphényle utilisé lors de la première pyrolyse est remplacé par du biphényle pur pour effectuer la seconde. Le montage mis en oeuvre (fig. 47) nous permet de faire cette manipulation en laissant les ampoules sous vide, de telle manière que l'oxygène atmosphérique n'entre pas en contact avec le dépôt brun.

Les rendements de benzène et de terphényles ainsi obtenus sont plus faibles que lorsque les pyrolyses ont lieu dans des conditions normales. Les dépôts bruns diminuent donc l'activité des parois et recouvrent d'une manière plus ou moins étanche, les centres actifs existant à la surface du verre. Ceci permet d'expliquer que les rendements d'hydrogène, de benzène et de terphényles (voir chap. II) proportionnels au temps au début de la pyrolyse, diminuent progressivement lorsque les durées de pyrolyse dépassent deux jours.

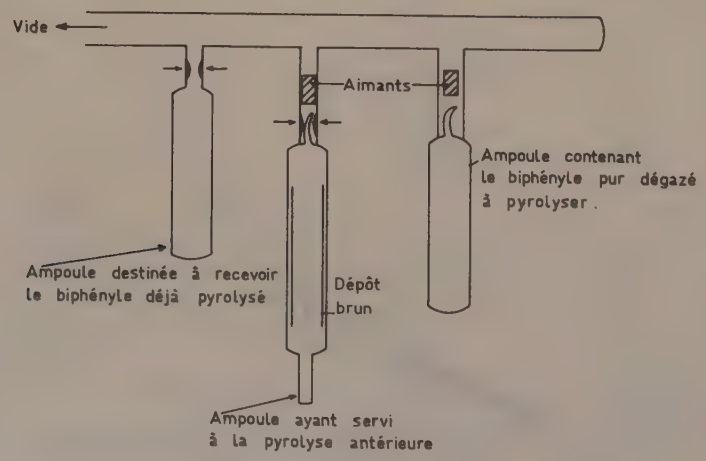


Fig. 47

d) Pyrolyse à 460° C

Quelques pyrolyses de biphényle ont été effectuées à 460°C (taux de décomposition : 10 % à 15 %) avec les ampoules en silice ou contenant des capillaires en pyrex, du zirconium ou de l'acier inoxydable. Dans ces conditions, les rendements ne sont guère différents de ce qu'ils sont dans des ampoules de verre pyrex et très comparables à ceux obtenus par d'autres auteurs. [6] - A 460°C, l'influence des parois sur la pyrolyse du biphényle est donc négligeable.

En faisant varier l'aire et la nature chimique des parois internes des ampoules, nous avons mis en évidence, l'existence d'un effet de surface provoqué par une pyrolyse à température plus basse que celle utilisée dans les autres travaux.

CHAPITRE IV

A - ACTION DES RADICAUX PHENYLES SUR LE BIPHENYLE

D'une manière similaire à ce que HEY [9] avait fait pour étudier l'effet spécifique des radicaux phényles sur le benzène, nous avons pyrolysé du diphényle-mercure en présence de biphényle en phase vapeur.

On a constaté qu'à 400°C la décomposition du diphényle-mercure était complète au bout de une heure et demie, durée pendant laquelle celle du biphényle est négligeable.

On compare les rendements obtenus respectivement, par dégradation thermique du diphényle-mercure en présence de biphényle et par pyrolyse du biphényle pur pendant trois jours à 400°C. Afin que ces comparaisons aient un sens, les quantités de diphényle-mercure utilisées sont telles, que le nombre de moles de benzène formées dans les deux cas, soient du même ordre de grandeur. En fait, elles sont de deux à trois fois plus grandes, lors de la pyrolyse du diphényle-mercure avec le biphényle : nous sommes, en effet, limité par les très faibles quantités de diphényle-mercure à peser avec reproductibilité. Ce dernier est pesé à l'aide d'une balance à torsion dans une petite capsule, introduite ensuite, directement dans les ampoules. Celles-ci sont alors remplies de biphényle et dégazées suivant la méthode habituelle décrite au Chapitre I.

En plus du benzène, nous avons observé, dans ces conditions, la formation de terphényles ainsi que celle de quaterphényles qui, jusqu'alors étaient absents des produits de la pyrolyse. Les rendements de benzène, des terphényles et des quaterphényles en fonction du pourcentage du diphényle-mercure dans le biphényle sont indiqués au tableau XIV.

Tableau XIV

Rendements de benzène, terphényles, quaterphényles et hydrogène en fonction des pourcentages de diphényle-mercure dans le biphényle

Biphényle (a) moles	Diphényle-mercure (b) moles	$\frac{100\ b}{a}$	C_6H_6 (moles)	m.$C_{18}H_{14}$ (moles)	m.+p.$C_{18}H_{14}$ (moles)	$C_{24}H_{18}$ (moles)	H_2 (moles)
$5,1.10^{-3}$	$1,3.10^{-5}$	0,25	$3,5.10^{-5}$	$5.6.10^{-6}$	$9,2.10^{-6}$	$3,7.10^{-6}$	-
6.10^{-3}	$1,0.10^{-5}$	0,16	$1,7.10^{-5}$	$3,6.10^{-6}$	5.10^{-6}	$1,6.10^{-6}$	-
$4,5.10^{-3}$	2.10^{-6}	0,044	$6,2.10^{-6}$	$1,1.10^{-6}$	$1,7.10^{-6}$	$0,7.10^{-6}$	-
$4,6.10^{-3}$	$2,8.10^{-6}$	0,06	-	-	-	-	$2,6.10^{-7}$
$4,3.10^{-3}$	$8,4.10^{-6}$	0,2	$2,8.10^{-5}$	-	-	-	-

On ne détecte pas d'hydrocarbures aliphatiques.

Le diagramme 48 montre que l'ordre de formation des produits par rapport au diphényle-mercure est de I. C'est le résultat trouvé par HEY lorsque la concentration de diphényle-mercure est faible.

Dans le tableau suivant, nous avons rassemblé les rapports des rendements des produits formés respectivement par pyrolyse du biphényle à 400° C et celle du diphényle-mercure en présence de biphényle.

Tableau XV

Rapports des rendements des produits formés respectivement par pyrolyse du biphényle à 400° C durant trois jours et celle du diphényle-mercure en présence de biphényle

	$\frac{\text{Hydrogène}}{\text{benzène}}$	$\frac{\text{Benzène}}{\text{Somme } C_{18}H_{14}}$	$\frac{\text{Para-terphényle}}{\text{Somme } C_{18}H_{14}}$	$\frac{\text{Quaterphényles}}{C_{18}H_{14}}$
Diphényle-mercure + Biphényle 400° C	$\frac{1}{33}$	3,4	0,40	0,4
Biphényle : Pyrolyse à 400° C en phase vapeur	$\frac{1}{12}$	3,0	0,38	0

RENDEMENTS DE BENZENE, TERPHENYLES ET QUATERPHENYLES EN FONCTION DU POURCENTAGE DE DIPHENYLE MERCURE DANS LE BIPHENYLE.

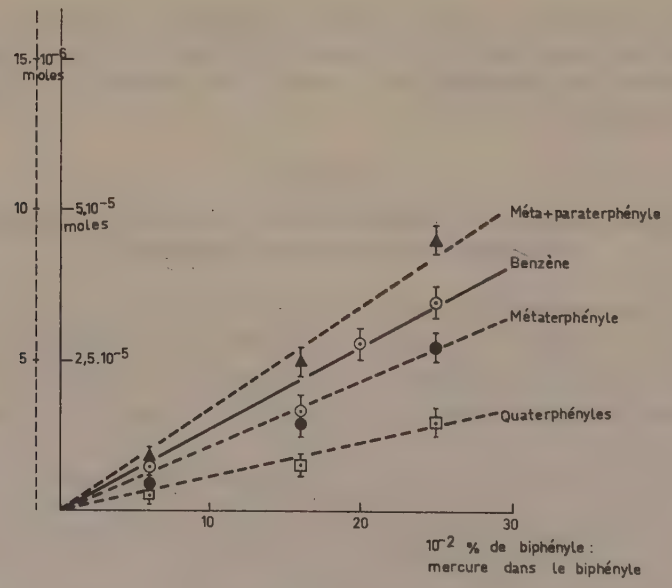


Fig. 48

On remarque que les rapports benzène/ somme des terphényles et para-terphényle / somme des terphényles, varient peu ce qui semble indiquer que les mécanismes de formation du benzène et des terphényles procèdent par intervention des radicaux phényles. Par contre, si on compare (tableau XV) les rapports hydrogène/ benzène dans le cas de la pyrolyse du biphényle et dans celui de la décomposition du diphényle-mercure en présence du biphényle vapeur, on s'aperçoit que, dans ce dernier cas, les quan-

tités d'hydrogène sont environ trois fois plus faibles. On peut donc en déduire que la plus grande partie (70 %) de l'hydrogène moléculaire produit lors de la pyrolyse du biphényle, ne trouve pas son origine dans l'action des radicaux-phényles. Nous expliquerons plus loin (page 62) sa formation, lors de la discussion du mécanisme.

B - ESSAI DE REACTION DES RADICAUX HYDROGENE AVEC LE BIPHENYLE -

De l'hydrogène atomique a été produit par une décharge micro-onde dans un courant d'hydrogène d'un débit de 4 *l.*/ heure à une pression de un torr. Les radicaux susceptibles de se former sont piégés sur un doigt de gant (fig. 49) refroidi par l'azote liquide [23] ; après scellements aux endroits indiqués sur la figure ci-dessous, on place le doigt de gant dans l'axe de la cavité d'un spectromètre de résonance paramagnétique électronique. Les résultats obtenus ont été négatifs, aucun signal n'ayant été détecté. Ces tentatives n'ont pas été poursuivies.

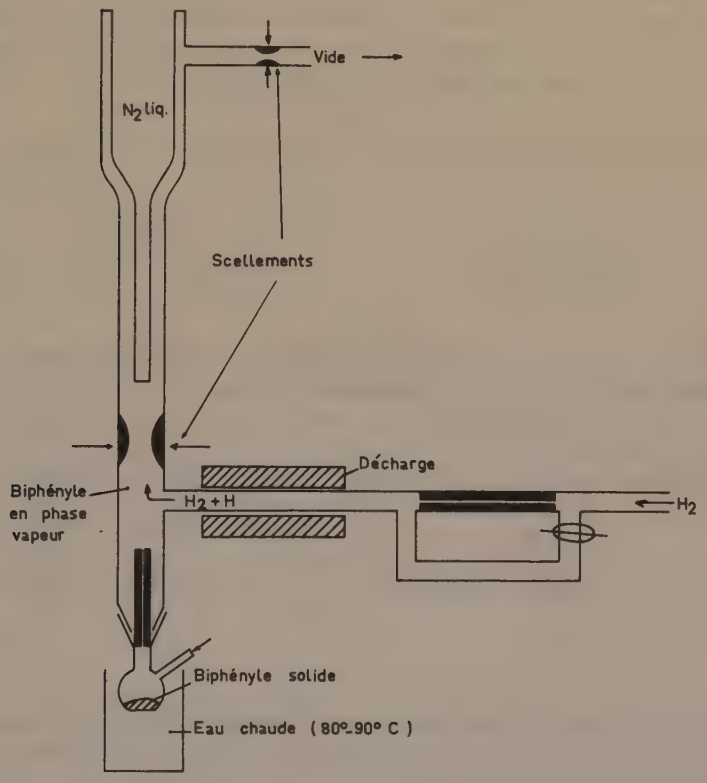


Fig. 49

CHAPITRE V

MECANISME PROPOSE POUR LA DECOMPOSITION THERMIQUE EN PHASE VAPEUR DU BIPHENYLE A 400°C

A - PRODUITS PRINCIPAUX

Dans le chapitre précédent, on a vu que les rendements des produits obtenus dépendent de la superficie et de la nature des parois de l'enceinte. On remarque que les courbes des rendements en fonction de la superficie passent toutes au voisinage de l'origine suggérant ainsi qu'en absence de parois, la pyrolyse du biphényle serait négligeable, donc qu'elle se produise en phase adsorbée.

Si on admet que la quantité σ_r du réactif gazeux adsorbé (dans notre cas le biphényle) est régie par l'isotherme de LANGMUIR [35] :

$$\text{On a : } \sigma_r \quad \frac{b_r P_r}{1 + b_r P_r + b_1 P_1 + b_2 P_2 + \ldots} = \frac{b_r P_r}{1 + b_r P_r + \Sigma b_p P_p}$$

en désignant par : P_r, la pression du réactif r unique dans l'ampoule, b_r son coefficient d'adsorption à une température donnée, $P_1, P_2 \ldots$ les pressions des produits (1), (2)... (p) formés par la réaction hétérogène envisagée et $b_1, b_2 \ldots b_p$ leurs coefficients d'adsorption respectifs.

Si V représente la vitesse de cette réaction, il vient pour une réaction monomoléculaire :

$$(1) \quad V = K \frac{b_r P_r}{1 + b_r P_r + b_1 P_1 + b_2 P_2 + \ldots} = K \frac{b_r P_r}{1 + b_r P_r + \Sigma b_p P_p}$$

- Evaluation de $b_p P_p$

a) Pour les produits légers, y compris le benzène, les valeurs des b_p sur le pyrex sont beaucoup plus faibles que celles relatives au biphényle. En effet, on sait que [36] $b \gg e^{+\frac{\lambda}{RT}}$ en appelant λ la chaleur de vaporisation. Dans une série homologue, ou dans les limites de validité de la loi de TROUTON, λ évolue dans le même sens que les températures d'ébullition

$$\text{donc : } \quad {}^{\lambda}C_6H_6 < {}^{\lambda}C_6H_5 - C_6H_5 < {}^{\lambda}C_{18}H_{14} < \ldots$$

$$\text{donc : } \quad {}^{b}C_6H_6 < {}^{b}C_6H_5 - C_6H_5 < {}^{b}C_{18}H_{14}$$

Pour les terphényles et les polyphényles $\emptyset_n$ les coefficients d'adsorption sont plus élevés mais leurs pressions partielles P sont très faibles tant que les taux de décomposition du biphényle restent minimes ; les produits $b_p.P_p$ relatifs aux composés formés sont donc négligeables devant celui appartenant au biphényle et l'équation (1) se réduit donc à :

$$V = K \frac{b_r P_r}{1 + b_r P_r} \quad (2)$$

Si le produit $b_r . P_r$ est faible devant 1, c'est-à-dire si le réactif présente un coefficient d'adsorption faible, la relation (2) se simplifie encore en :

$$V = Kb_r . P_r \quad (3)$$

et la vitesse est alors directement proportionnelle à la pression du réactif, c'est-à-dire au taux de remplissage des ampoules.

C'est effectivement ce que l'on constate, rendant ainsi probable à la fois que l'adsorption du biphényle est régie par l'isotherme de LANGMUIR, et que l'acte chimique déterminant la vitesse globale est monomoléculaire en ce qui concerne la molécule de biphényle adsorbée. La première étape du mécanisme et la plus lente est donc :

$$(C_6H_5 - C_6H_5) \underset{gaz}{\rightleftharpoons} (C_6H_5 - C_6H_5)_{ads} \longrightarrow 2C_6H^{\circ}_5$$

b) Les figures 16 à 23 permettent de constater qu'il y a un abaissement des vitesses de formation des produits lorsque le temps de pyrolyse augmente : pour trois jours de pyrolyse, les quantités de produits p (dépôts bruns) formés croissent ; nous avons, d'autre part, constaté plus haut que leur présence diminue la vitesse de pyrolyse, l'occupation de la surface par les produits lourds diminuant celle qui est disponible pour le biphényle. L'expression de la vitesse est alors :

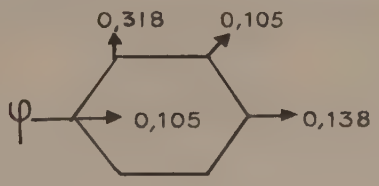
$$V = K \frac{b_r P_r}{1 + \Sigma b_p P_p} \quad (4)$$

Comparée à (3), cette expression rend bien compte du fait que la vitesse de décomposition du biphényle (fig. 35) diminue au fur et à mesure que le temps de pyrolyse augmente.

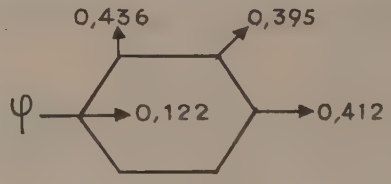
- Réaction du radical phényle

Le radical phényle peut réagir sur une molécule de biphényle, soit par arrachement d'un hydrogène, soit par addition. Dans le premier cas, on devrait avoir formation prédominante d'ortho et de para terphényle ainsi que l'indiquent les valeurs des valences libres (voir ci-dessous), la substitution étant limitée en ortho par empêchement stérique [37].

Valences libres

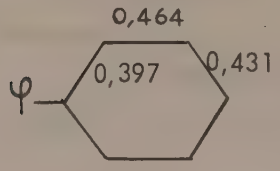


Méthode de mésomérie

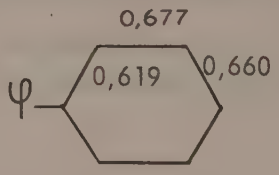


Méthode des orbitales moléculaires

Indices de liaison mobiles



Méthode de mésomérie



Méthode des orbitales moléculaires

Or, nous avons vu que la somme des isomères d'ortho et de para dans le mélange des trois isomères du terphényle est de 38 %, tandis que l'isomère méta représente 62 %.

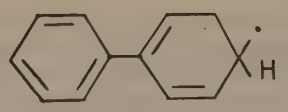
La réaction : $C_6H_5^{\circ} + C_6H_5 - C_6H_5 \longrightarrow C_6H_6 + C_6H_5 - C_6H_4^{\circ}$

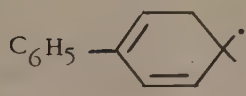
est considérée peu probable par BRIDGER et RUSSEL [12] en raison de l'efficacité de l'addition. Dans le cas de cette addition, les valeurs des indices de liaison mobile permettent d'expliquer la prédominance d'isomère méta. On verra (page 61) que le mécanisme réactionnel proposé, explique bien, néanmoins, l'abondante formation de benzène.

- Addition du radical phényle sur l'un des cycles du biphényle

Différents auteurs ont étudié la décomposition thermique du péroxyde de benzoyle (BARSON et BEVINGTON, ELIEL) ou photolytique du triphényl-bismuth (HEY) [9, 10, 11] en solution dans différents composés, tels que, benzène, toluène, pyridine...

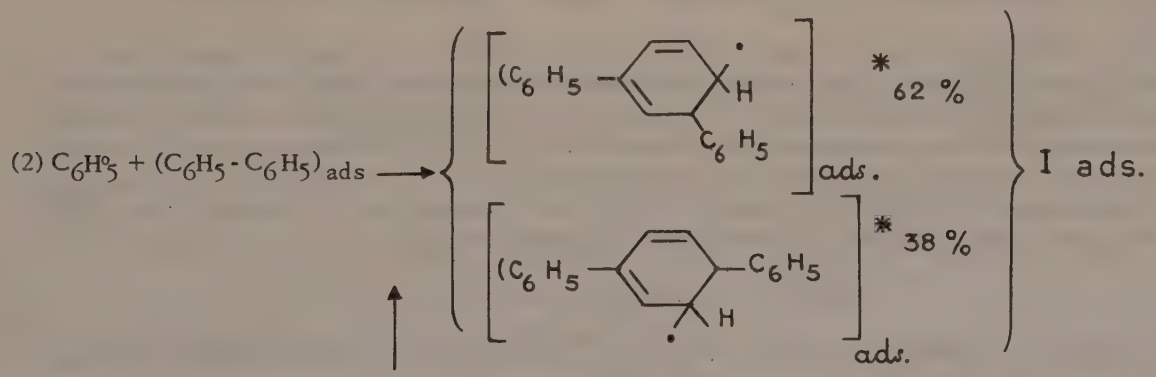
Le mécanisme suivant est invoqué :

$(C_6H_5)_3Bi$, $(C_6H_5)_2Hg$, $(C_6H_5COO)_2$ $\longrightarrow$ $C_6H_5^{\circ}$ et $C_6H_5^{\circ}$ + { C_6H_6, pyridine } $\longrightarrow$  (a)

 $+ C_6H_5^{\circ} \longrightarrow C_6H_5 - C_6H_5 + C_6H_6$ (b)

Les radicaux phényles s'additionnent sur le solvant (pyridine, toluène, par ex.) pour donner des radicaux phénylcyclohexadiényles qui sont ensuite transformés en diaryles par l'action d'autres radicaux phényles, eux-mêmes transformés en benzène. Ces résultats ont été vérifiés par la phénylation de la pyridine ou du toluène, donnant lieu à la formation de phénylpyridines et de méthylbiphényles ainsi que de benzène. Les différents isomères obtenus sont indépendants de la source de radicaux phényles utilisée et ne dépendent que de la molécule attaquée. Dans la plupart des cas, l'ordre de formation des produits est de 1 la première étape, obtention du radical $C_6H_5^{\circ}$, étant la plus lente, le radical phénylcyclohexadiényle réagit à nouveau avec $C_6H_5^{\circ}$ suivant (b).

L'action des radicaux phényles sur le biphényle doit donc vraisemblablement s'écrire :



*Cf. Tableau VI

N.B. «ads» signifie adsorbé

La décomposition du biphényle ayant lieu en phase adsorbée, on peut imaginer l'intervention de cages pour expliquer ce type de réaction. Les phénomènes se rapprochent ainsi de la situation existant lorsque la décomposition a lieu en phase liquide. Dès sa formation, le benzène se désorbe et passe en phase vapeur où les réactions ont des vitesses négligeables (fig. 37). Il en est de même au moins partiellement pour le terphényle ; on peut, en effet, penser qu'une partie des terphényles formés resterait sur la surface pour continuer à réagir suivant le processus indiqué plus loin (page 61).

Lors de la présence de métaux dans les ampoules, on constate une isomérisation du métaterphényle, en effet, le tableau XVI montre que le pourcentage des isomères de terphényles varie pour des surfaces de nature différente.

Tableau XVI

Pourcentages des différents isomères de terphényle pour des surfaces de nature différente

Terphényles	Pyrex (500 cm^2)	Silice (500 cm^2)	Acier Inoxydable (500 cm^2)	Zirconium (500 cm^2)
Ortho	1 %	-	27 %	27 %
Méta	62 %	69 %	46 %	49 %
Para	37 %	31 %	27 %	24 %

SCOLA et KALESJIAN [38] ainsi que JAYMOND et GERMAIN [39] ont étudié les isomérisations des terphényles sur différents catalyseurs à des températures comprises entre 200 et 400° C. Ils ont, en particulier, observé l'isomérisation du métaterphényle en ortho et para. Les pourcentages d'isomérisation varient de 5 à 30 % suivant les catalyseurs employés (une trentaine). Ces derniers sont, pour la plupart, constitués d'un mélange poudreux d'alumine, de silice, d'oxyde de chrome dans lequel il y a une faible proportion (quelques %) de métaux tels que : platine, palladium, nickel ou cobalt. Selon ces auteurs, le mécanisme d'isomérisation serait ionique.

- Absence des quaterphényles dans les produits de pyrolyse - Formation des polyphényles

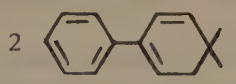
Nous avons indiqué au chapitre II, page 28 que les quaterphényles n'avaient pas été détectés dans les produits de la pyrolyse, mais qu'une quantité importante de polyphényles supérieurs apparaissait au cours de la réaction. Pourtant, étudiant la dégradation thermique du biphényle, tant en phase vapeur qu'en phase liquide, à des températures plus élevées (430° C - 500° C), différents auteurs [6] et [40] ont trouvé dans les produits de pyrolyse, des quaterphényles, il est vrai en quantités beaucoup plus faibles que celles des terphényles. La majorité d'entre eux a observé que les rendements de quaterphényles étaient voisins de ceux de l'hydrogène et concluent ainsi, que :

$$(c)\ C_{12}H_{10}^{*} + C_{12}H_{10} \longrightarrow C_{24}H_{18} + H_2$$

BURR a invoqué cette même réaction dans le cas de la radiolyse [25]. D'après BURTON [41] une réaction du même type aurait lieu dans la radiolyse du benzène :

$$C_6H_6^{*} + C_6H_6 \longrightarrow C_{12}H_{10} + H_2$$

Lors de la phénylation du benzène, HEY et ELIEL [9] et [10] invoquent la dimérisation du radical phénylcyclohexadiényl :



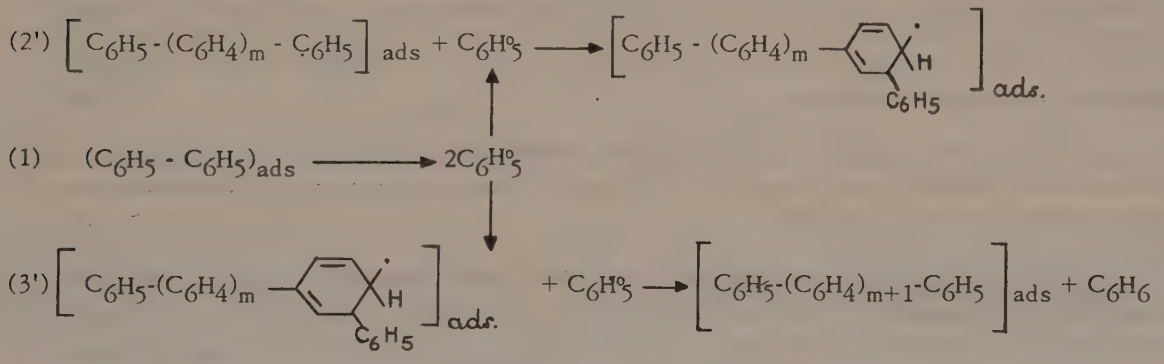
$$2 \; \text{H} \longrightarrow C_{24}H_{18} + 2H_2 \qquad \text{(d)}$$

On peut imaginer, devant l'absence des quaterphényles, un mode de disparition de ceux-ci, tout en expliquant ainsi la formation des polyphényles, en considérant ceux possédant un nombre de cycle plus faible comme produits intermédiaires. En effet, leurs points d'ébullition étant plus élevés que ceux du biphényle et des terphényles (par exemple pour les quaterphényles ces températures varient de 438° C à 490° C suivant les isomères), on comprend que ces corps restent adsorbés continuant à participer aux réactions qui ont lieu ; de ce fait, ils seraient finalement transformés en polymères lourds non volatiles. D'autre part, le tableau VI (page 27) indique que pour trois jours de pyrolyse et un remplissage de 5.10^{-3} moles de biphényle, nous avons :

	Hydrogène ((moles)	Benzène (moles)	Terphényles (moles)	Produits bruns (At.g. C)	Cycles C_6
Pyrolyse de 3 j.	$2{,}0.10^{-7}$	27.10^{-7}	9.10^{-7}	$1{,}5.10^{-5}$	25.10^{-7}

La suite des réactions (1), (2) et (3) nous conduisant à l'égalité des rendements de benzène et de terphényles, il est donc nécessaire d'expliquer, en outre, la formation dans le cas correspondant au tableau ci-dessus, de : $(27 - 9).10^{-7}$ moles de benzène supplémentaires.

Des réactions du même type que (1), (2) et (3) permettent de comprendre la formation des quantités de benzène ci-dessus et des polyphényles. Par exemple, nous aurions :



(2') $\left[C_6H_5\text{-}(C_6H_4)_m\text{-}C_6H_5 \right]_{ads} + C_6H^{\circ}_5 \longrightarrow$ [$C_6H_5\text{-}(C_6H_4)_m$ — H, C_6H_5]$_{ads.}$

(1) $(C_6H_5\text{-}C_6H_5)_{ads} \longrightarrow 2C_6H^{\circ}_5$

(3') [$C_6H_5\text{-}(C_6H_4)_m$ — H, C_6H_5]$_{ads.}$ $+ C_6H^{\circ}_5 \longrightarrow \left[C_6H_5\text{-}(C_6H_4)_{m+1}\text{-}C_6H_5 \right]_{ads} + C_6H_6$

Nous pouvons donc envisager la suite de réactions globales successives suivantes :

$$\left[C_6H_5\text{-}(C_6H_4)_{n-2}\text{-}C_6H_5 \right]_{ads} + (C_6H_5\text{-}C_6H_5)_{ads} \longrightarrow \left[C_6H_5\text{-}(C_6H_4)_{n-1}\text{-}C_6H_5 \right]_{ads} + C_6H_6$$

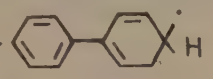
$$\left[C_6H_5\text{-}(C_6H_4)_{n-1}\text{-}C_6H_5 \right]_{ads} + (C_6H_5\text{-}C_6H_5)_{ads} \longrightarrow \left[C_6H_5\text{-}(C_6H_4)_{n}\text{-}C_6H_5 \right]_{ads} + C_6H_6$$

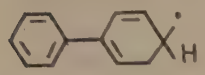
etc...

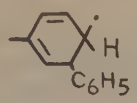
Il y a formation d'une molécule de benzène à chaque addition d'un noyau aromatique sur le polyphényle d'ordre immédiatement inférieur. Cette stoechiométrie est en accord avec les résultats obtenus (tableau ci-dessus) et avec l'étude de la structure du composé $(C_6H_4)_n$.. On a vu (page 41) que n serait supérieur à 16.

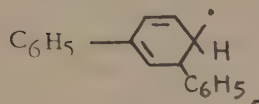
A mesure que le nombre de cycles benzèniques croît, les polyphényles sont plus fortement adsorbés ; on comprend ainsi pourquoi les parois se recouvrent de produit brun ; en outre, une couche polymoléculaire peut se former dans ces conditions, la chaleur de vaporisation λ étant suffisamment élevée.

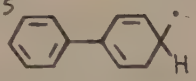
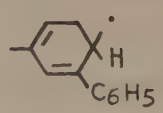
RAZUVAEV, PETUKHOV et ZATEEV [42] ont montré en employant des produits marqués, que dans le terphényle formé au cours de la décomposition du péroxyde de benzoyle en présence de benzène liquide, deux des noyaux provenaient du péroxyde, c'est-à-dire que le terphényle résultait de la phénylation du biphényle. Ces auteurs postulent donc une suite de réactions similaires à la précédente :

$C_6H^\circ_5 + C_6H_6 \longrightarrow$ 

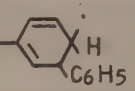
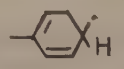
 $+ C_6H^\circ_5 \longrightarrow C_6H_6 + C_{12}H_{10}$

$C_{12}H_{10} + C_6H^\circ_5 \longrightarrow C_6H_5$ 

 $+ C_6H^\circ_5 \longrightarrow C_{18}H_{14} + C_6H_6$

Les radicaux  ou C_6H_5 

seraient susceptibles de se dimériser pour donner des quaterphényles, sexiphényles et de l'hydrogène.

Dans le cas du biphényle cette dimérisation conduirait à partir de C_6H_5  à l'hexaphényle et à partir de $C_6H_5 - (C_6H_4)_n$  à des polyphényles ainsi qu'à de l'hydrogène.

Nous rencontrerons à nouveau ces réactions (page 63) lors du mécanisme de formation de l'hydrogène moléculaire.

- Formation de l'hydrogène moléculaire :

On a vu sur le tableau de la page 27 que les quantités d'hydrogène moléculaire sont très faibles en regard de celles du benzène, des terphényles et des polyphényles, en conformité avec les observations des autres auteurs ; [4] , [6] et [40].

Nous avons, d'autre part, pyrolysé du biphényle en présence d'une quantité d'hydrogène environ dix fois plus élevée que la quantité formée au bout de trois jours de pyrolyse. Les rendements en benzène et en terphényles n'en ont pas été changés.

Les faibles rendements d'hydrogène moléculaire observés ne sont donc pas imputables à une consommation d'hydrogène au cours de la pyrolyse, mais à la faible probabilité de coupure des liaisons C-H. On peut montrer que l'atome H ainsi libéré réagit avec le biphényle par addition selon (4) et non par arrachement d'un hydrogène :

$$H^\circ + (C_6H_5 - C_6H_5)_{ads} \longrightarrow (C_6H_5 - C_6H^\circ_6)_{ads} \qquad (4)$$

En effet, nous avons indiqué plus haut (page 10) que l'on avait identifié par résonance paramagnétique électronique, le radical $C_6H^\circ_7$ provenant de l'action de radicaux hydrogène sur le benzène.

D'autre part, BURTON et PATRICK [43] ont irradié avec des électrons de 1,5 MeV. des mélanges de cyclohexane et de benzène-d_6 ou d'aldéhyde propionique et de benzène d_6. Ils ont observé que le ren-

dement d'hydrogène pour 100 eV, G (hydrogène) diminuait lorsque la concentration de benzène augmentait. En outre, ils ont mesuré les rapports des constantes de vitesse des deux réactions :

$$H + C_6D_6 \xrightarrow{k_a} HD + C_6D_5^\circ$$

$$H + C_6D_6 \xrightarrow{k_b} C_6D_6H^\circ \longrightarrow \text{«résidu»}$$

et ont obtenu $$\frac{k_b}{k_a} = 7,3$$

Considérons les réaction possibles du radical $C_6H_5 - C_6H_6^\circ$

Il réagit soit selon (5)

(5) $$C_6H_5^\circ + C_6H_5 - C_6H_6^\circ \longrightarrow C_6H_6 + C_6H_5 - C_6H_5$$

(formation de benzène), soit plutôt sur une molécule de biphényle adsorbée voisine et l'on obtient :

$$(C_6H_5 - C_6H_6^\circ)_{ads} + (C_6H_5 - C_6H_5)_{ads} \longrightarrow (C_{24}H_{21}^\circ)_{ads}$$

De même ce dernier s'additionne sur une molécule voisine de biphényle adsorbée et ainsi de suite. La réaction se propage ainsi d'autant mieux que la stabilité des radicaux intermédiaires envisagés croît avec le nombre de noyaux aromatiques auxquels ils sont additionnés, les électrons π étant de plus en plus délocalisés.

Cette suite de réactions succesives peut se terminer de deux manières :

a) Stabilisation des radicaux $\emptyset_n H^\circ$. Le signal de résonance paramagnétique électronique a montré (page 42), que le mélange brun de polyphényles $(C_6H_4)_n$, contenait $5,4.10^{19}$ radicaux par cycle benzénique.

b) Réaction avec un autre radical présent dans le milieu :

Atome d'hydrogène :

$$H^\circ + \emptyset_n H^\circ \begin{cases} \nearrow H_2 + \emptyset_n \\ \searrow \text{polyphényles hydrogénés} \end{cases}$$

Radical phényle $C_6H_5^\circ + \emptyset_n H^\circ \longrightarrow \emptyset_n + C_6H_6$

Radical diphényle $C_6H_5 - C_6H_4^\circ + \emptyset_n H^\circ \longrightarrow$ polyphényles hydrogénés

$C_6H_5 - C_6H_6^\circ + \emptyset_n H^\circ \longrightarrow H_2 +$ polyphényles hydrogénés

Dimérisation $2\,\emptyset_n H^\circ \longrightarrow$ polyphényles hydrogénés

Dismutation $2\,\emptyset_n H^\circ \longrightarrow H_2 + \emptyset_{2n}$

L'analyse carbone-hydrogène du mélange de polyphényles $(C_6H_4)_n$ est trop imprécise pour pouvoir rendre compte de l'éventuelle présence d une faible quantité de polyphényles partiellement hydrogénés.

Pourtant, l'existence d'une bande à 2.930 cm^{-1} dans le spectre infra-rouge du produit $(C_6H_4)_n$ pourrait être attribué (voir chapitre II, page 35) à la présence de polyphényles partiellement hydrogénés.

B - FORMATION DES HYDROCARBURES ALIPHATIQUES

Nous avons vu au chapitre II «Exposé des résultats», que les courbes des rendements des hydrocarbures aliphatiques (RH) en fonction de la pression de biphényle dans l'ampoule étaient différentes de celles de l'hydrogène, du benzène et des terphényles. Les mécanismes envisageables gouvernant la formation de ces deux catégories de produits sont donc aussi probablement différents.

Les hydrocarbures aliphatiques sont formés par rupture de l'un au moins des deux cycles aromatiques de la molécule de biphényle. L'énergie nécessaire est alors bien plus grande que pour les autres modes de rupture énumérés précédemment, expliquant ainsi les rendements faibles des hydrocarbures aliphatiques (tableau VIII).

La question qui se pose est de savoir si le cycle aromatique se coupe tel quel ou bien à la suite d'une hydrogénation préalable causant une diminution de la stabilité de l'édifice moléculaire.

Le fait que nous trouvions de l'acétylène et des hydrocarbures éthyléniques, nous fait penser que des deux possibilités précédentes, la première est la plus probable. Les courbes (25 et 26) montrent que les rendements d'hydrocarbures aliphatiques augmentent initialement avec la pression du biphényle et diminuent lorsqu'on dépasse 3.10^{-3} moles de biphényle dans 44 ml.

LEACH et MIGIRDICYAN [44] ont montré que la photolyse du benzène en solution rigide conduit à la rupture du cycle pour donner comme produit principal, non pas l'hexatriène 1, 3, 5, mais un triène linéaire substitué provenant du solvant. Par exemple, l'irradiation à 2.537 Å d'une solution rigide de benzène dans l'éthanol à 77° K donne lieu à la formation de l'octatriène - 1, 3, 5 - ol - 7 :

$$CH_2 = CH - CH = CH - CH = CH - CHOH - CH_3$$

Dans le cas de la pyrolyse du biphényle, nous pouvons invoquer des réactions du même type. L'excitation de la molécule de biphényle provoquerait l'ouverture d'un des deux cycles, ce qui donnerait intermédiairement :

$$C_{12}H_{10} \xrightarrow{\text{Surface}} C_{12}H_{10}^* \longrightarrow C_6H_5 - CH = CH - C \equiv C - CH = CH_2$$

En effet, au cours de la pyrolyse du biphényle à 450°C, COLLIN [45] a identifié au spectographe de masse, un pic dont la masse correspondrait à un corps ayant la formule précédente. De plus, il a obtenu des pics indiquant la présence de hexadiyne 1.5 - ène - 3, $CH \equiv C - CH = CH - C \equiv CH$, de benzène et de vinylacétylène. $C_6H_5-\overset{1}{C}H = \overset{2}{C}H - \overset{3}{C} \equiv \overset{4}{C} - \overset{5}{C}H = \overset{6}{C}H_2$, se couperait avec ou sans hydrogénation entre $C_6H_5-\overset{1}{C}$, $\overset{2}{C}-\overset{3}{C}$, $\overset{4}{C}-\overset{5}{C}$, en donnant les différents hydrocarbures dosés (page 28). Ces modes de rupture permettent d'expliquer l'absence de toluène, de xylènes... dans les produits de la pyrolyse (page 28).

Les figures 25 et 26 montrent que le nombre de molécules excitées augmentent avec la surface des parois, puisque l'on observe une augmentation des rendements des hydrocarbures. Tant que la pression reste suffisamment faible, on peut donc avoir le schéma suivant :

$$C_{12}H_{10} \xrightarrow{S} (C_{12}H_{10})_{ads} \longrightarrow C_{12}H_{10}^* \longrightarrow \text{hydrocarbures aliphatiques}$$

Lorsque la pression augmente, la production des hydrocarbures aliphatiques diminue. Les molécules de biphényle excitées se désexcitent par chocs avec des molécules de biphényle environnantes.

De toute façon, ce mode de décomposition du biphényle peut être considéré comme très rare, les rendements des hydrocarbures aliphatiques étant très faibles par rapport à ceux des autres produits obtenus. On a, par exemple, (tableau VI et VIII) :

$$\frac{C_6H_6}{\text{gaz aliphatiques}} = 1.000$$

CONCLUSION

Après les travaux de HALAS [2], BATES, WILKINSON et BURNS [4] et CLERC [6] ayant porté sur la pyrolyse du biphényle en phase liquide et en phase vapeur pour des taux de décompositions supérieurs à 10 %, nous avons étudié la dégradation thermique de ce corps surtout en phase vapeur, en système statique (ampoules) à 400° C avec des taux de décomposition ne dépassant pas 0,1 %, afin d'atteindre les mécanismes initiaux.

L'établissement d'un bilan carbone-hydrogène a montré que tous les produits de quelqu'importance ont été dosés. Pour 100 moles de cycles phényles (du biphényle) transformés, on a 34 moles de benzène, 11 moles de terphényles, 31 cycles engagés dans un mélange de polyphényles adhérant à la surface de l'ampoule et paraissant comporter en moyenne plus de 16 noyaux, 2 moles d'hydrogène et des traces d'hydrocarbures aliphatiques (méthane, éthane, éthène, propane, propène, acétylène). Les variations des rendements de tous ces produits ont été déterminées en fonction du taux de remplissage des ampoules et du temps de pyrolyse.

Faisant varier l'aire interne de l'ampoule à pression de biphényle constante, il est apparu que pour une aire voisine de zéro, la décomposition du biphényle serait négligeable. La réaction se fait donc en phase adsorbée. Les rendements varient avec la nature chimique des parois.

On a montré que, si l'adsorption se fait suivant l'isotherme de LANGMUIR et que la rupture de la molécule de biphényle détermine la vitesse, on rend compte de la proportionalité avec la pression des produits majeurs, hydrogène y compris.

Nous concluons que la plupart des réactions des radicaux produits au cours de la pyrolyse, sont telles que :

$$R^\circ + C_{12}H_{10} \longrightarrow C_{12}H_{10}R^\circ \qquad \text{avec } R^\circ = C_6H_5^\circ \text{ ou } H^\circ$$

En comparant les rendements obtenus au cours de la pyrolyse d'un générateur de radicaux phényles - le diphényle-mercure- en présence de biphényle vapeur, avec ceux obtenus lors de la pyrolyse du biphényle lui-même, on montre que R° est dans la plupart des cas un radical phényle. On invoque ainsi l'existence intermédiaire du radical $C_{18}H_{15}^\circ$, une réaction telle que :

$$C_{12}H_{10} + C_6H_5^\circ \longrightarrow C_6H_6 + C_{12}H_9^\circ \text{ apparaissant improbable.}$$

Dans le cas peu fréquent ou R = H on aurait :

$$C_{12}H_{10} + H^\circ \longrightarrow C_{12}H_{11}^\circ \quad \text{tandis que}$$

$$C_{12}H_{10} + H^\circ \longrightarrow H_2 + C_{12}H_9^\circ$$

serait peu vraisemblable.

Un mécanisme similaire au précédent permet d'expliquer l'abondance de benzène, la formation sur les parois des polyphényles lourds ainsi que l'absence des quaterphényles parmi les produits de la pyrolyse (voir page 28). La stoechiométrie dérivant de ce schéma est en accord avec les résultats quantitatifs obtenus (page 61).

D'autres essais sur l'action des atomes d'hydrogène sur le biphényle auraient été de mise ; par ailleurs, il aurait été souhaitable de déterminer l'énergie d'activation relative à la formation des hydrocarbures aliphatiques, donc, aux modalités de rupture du cycle phényle ou à la fragmentation de la chaîne linéaire ainsi formée. Ces deux opérations n'ont pu être faites en raison de la limitation dans le temps. Dans la continuation du présent travail, on pourrait désirer connaître l'isotherme d'adsorption du biphényle sur le verre à 400° C, mais cette détermination aurait provoqué de nombreuses difficultés expérimentales.

Manuscrit reçu le 5/ 8/ 1966

REFERENCES

(1) C. TRILLING rapport NAASR 1700
C. TRILLING rapport NAASR 1800
C. TRILLING rapport NAASR 1850
C. TRILLING rapport NAASR 2150
C. TRILLING conférence Genève 1958, Vol. 9, p. 468 (P/421)

(2) D.R. DE HALAS rapport HW 56769
D.R. DE HALAS rapport HW 57400
D.R. DE HALAS rapport HW 54994
D.R. DE HALAS rapport HW 53717
D.R. DE HALAS rapport HW 53718
D.R. DE HALAS conférence Genève 1958 Vol. 29 p. 287 (P/611)

(3) R.O. BOLT, J.G. CARROLL. - Rapport AECD 3711 (1955)

(4) T.H. BATES, W.G. BURNS, R. MORRIS, R.W. WILKINSON, T.F. WILLIAMS.
Rapport AERE C/R 2185
Rapport AERE C/R 2121.

(5) R.W. WILKINSON, T.H. BATES. - Rapport AERE M 412.

(6) M. CLERC. Rapport CEA-R 2386, 1964 (thèse)

(7) T. GAUMANN. - Helv. Chim. Acta, 1962, 45, 1563

(8) W. CRAMER, M. BURTON - - Radiation Research, 1960, 12, (429)

(9) D.H. HEY, M.J. PERKINS, GARETH H. WILLIAMS, - J. Chem. Soc., 1963, 69, 5612.
D.H. HEY, D.A. SHINGLETON, GARETH H. WILLIAMS. - J. Chem Soc , 1963, 69, 5604.

(10) E. L. ELIEL, S. MEYERSON, Z. WELVART, S.H. WILEN. - J. Am. Chem. Soc , 1960, 82, 2936.

(11) C.A. BARSON, J.C. BEVINGTON. - Trans. Far. Soc. 1959, 55, 1266.

(12) R.F. BRIDGER, A. RUSSEL. - Tetrahedron Letters, 1963, 12, 737-740

(13) D.F. DETAR, R.A. LONG. - J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 4742.

(14) G.V. ODABASHYAN, A.D. PETROV, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1960, 130 n° 1 & 6, 219

(15) M. SZWARC. - J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 1949.

(16) M. SZWARC. - J. Chem. Phys., 1955, 23, 204.

(17) A.N. PRAVEDNIKOV, S.S. MEDVEDEV. - Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1960, 127, 613.

(18) I. CHKHEIDZE, YU. N. MOLIN, N. YA. BUBEN. Dokl. Akad, Nauk SSSR, 1960, 130, n° 6, p. 1291.

(19) J.P. MANION, M. BURTON. - J. Phys. Chem., 1952, 56, 560.

(20) H. FISCHER - J. Chem. Phys., 1962, 37, 1094.
H. FISCHER - Z. für Naturforsch., 1962, 172, 693.

(21) S. OHNISHI, T. TANEI, I. NITTA - J. Chem. Phys., 1962, 37, 2402.

(22) N.Y. BUBEN, R.V. KOLESNIKOVA, V.A. TOLKACHEV, I.I. TCHKHEIDZE -
Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk, 1962, II, 2079.

(23) C. CHACHATY, M.C. SCHMIDT. - J. Chim. Phys., 1965, 63, 527.

(24) J.G. BURR, J.D. STRONG. - Abstr. 137 th Meeting Am. Chem. Soc., April 1955 - p. 43 R,

(25) J.G. BURR, J.M. SCARBOROUGH. - Rapport NAASR 496I.
J.G. BURR, J.D. STRONG. - Rapport NAASR 4962.
J.G. BURR. J.M. SCARBOROUGH, R.H. SHUDDE. - Rapport NAASR 4960.

(26) M. BARON. - Org. Chem. Bull., 1957, 29, n° 2, page 1 à 4

(27) A.J. MOFFAT, P.W. SOLOMON. - Rapport IDO 16732 AEC Phillips Petroleum, 1962

(28) J.A. CADE, A. PILBEAM. - Rapport AERE R 3039, 1964

(29) J.A. ELLARD, C.D. KINGS, M.V. MILNES. - Rapport IDO 11001, AEC, 1962

(30) M. LETORT - J. Chim. Phys., 1937, 34, 206

(31) H.A. SZYMANSKI - Interpeted Infrared Spectra. Vol. I - Pleunum Press N.Y., 1964.

(32) D.H. WHIFFEN, J. Chem. Soc., 1956, 1350.

(33) J.P. LANGERON. - Traité de chimie minérale, Tome IX.- Paris, Masson, 1963. - p. 405

(34) J.P. LANGERON. - Traité de chimie minérale, Tome IX. - Paris, Masson, 1963. - p. 447

(35) J.C. JUNGERS - Cinétique chimique appliquée - IFP, 1957, p. 410

(36) J.E. GERMAIN. - Catalyse hétérogène. - Paris, Dunod, 1959.

(37) B. et A. PULLMAN. - Les théories électroniques de la Chimie Organique. - Paris, Masson, 1952.- p. 585

(38) D. SCOLA, R. KALESJIAN. - Rapport IDO 11056, 1963.

(39) M. JAYMOND, B. GERMAIN. - Brevet français n° 1.345.021, 1963.

(40) W.T. RAINEY, L.B. YEATTS - Rapport TID - 7641 - Oak Ridge National Lab. USA, 1962, 189-199.

(41) M. BURTON, R.R. HENTZ, H.F. BARZYNSKI. - J. Phys. Chem. 1965, 69, 2034.

(42) RAZUVAEV, PETUKHOV, ZATEEV Doklady, Akad, Nauk, SSSR, 1960, 130, 336.

(43) M. BURTON, W.N. PATRICK. - J. Phys. Chem., 1955, 59, 380.
M. BURTON. - J. Phys. Chem., 1954, 58, 421.

(44) S. LEACH, E. MIGIRDICYAN. - J. Chim. Phys. 1961, 58, 409
» 1961, 58, 762
» 1963, 60, 691

(45) J.E. COLLIN., Advances in Mass Spectrometry, Vol. 3, p. 981, Institute of Petroleum, Londres, 1966.

▲

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

" Espèces piégées en matrice de gaz rares à basse température "

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris
L. GAUTHIER

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE

Sonovision - Imprimerie
104, rue Castagnary - Paris-XV°
Dépot légal n° 168 - 1967